

「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発
資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発
規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発」

事業原簿
【公開】

担当部	独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 電子・材料・ナノテクノロジー部
-----	--

目次

概要

プロジェクト用語集

I. 事業の位置付け・必要性について

1. NEDO が関与することの必要性・制度への適合性 I-1
 - 1.1 NEDO が関与することの意義
 - 1.2 実施の効果（費用対効果）
2. 事業の背景・目的・位置付け I-4
 - 2.1 事業の背景
 - 2.2 事業の目的及び意義
 - 2.3 事業の位置付け

II. 研究開発マネジメントについて

1. 事業の目標 II-1
2. 事業の計画内容 II-5
 - 2.1 研究開発の内容及び全体スケジュールと予算
 - 2.2 研究開発の実施体制
 - 2.3 研究の運営管理
 - 2.4 研究開発成果の実用化・事業化に向けたマネジメントの妥当性
3. 情勢変化への対応 II-12
4. 中間評価結果への対応 II-14
5. 評価に関する事項 II-15

III. 研究開発成果について

1. 研究開発全体の成果 III-1-1
2. 研究開発項目毎の成果
 - 2.1. 分離膜製造基盤技術及び分離膜評価技術の開発
 - 2.1.1. 分離膜製造基盤技術の開発 III-2.1.1-1
 - 2.1.2. 分離膜評価技術の開発 III-2.1.2-1
 - 2.2. 分離膜用セラミックス多孔質基材の開発
 - 2.2.1. セラミックス多孔質基材の開発 III-2.2.1-1
 - 2.2.2. 多チャンネル型セラミックス多孔質基材の開発 III-2.2.2-1
 - 2.3. モジュール化技術の開発
 - 2.3.1. 管状基材を用いたモジュール化技術 III-2.3.1-1
 - 2.3.2. 多チャンネル型基材を用いたモジュール化技術 III-2.3.2-1
 - 2.3.3. 膜分離解析モデル・シミュレーターの開発 III-2.3.3-1
 - 2.4. 試作材の実環境評価技術の開発
 - 2.4.1. 実環境評価検討 III-2.4.1-1
 - 2.4.2. プロセスシミュレーターの開発 III-2.4.2-1

IV. 実用化・事業化に向けての見通し及び取り組みについて

1. 研究開発全体の実用化・事業化に向けての見通し及び取り組み・・・・・・・・・・IV-1-1

V. 成果資料

1. 特許出願・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・V-1
2. 論文・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・V-2
3. その他外部発表・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・V-8
- 3.1 学会発表・講演・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・V-8
- 3.2 新聞・雑誌等への掲載・・・・・・・・・・・・・・・・・・V-38
- 3.3 その他・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・V-38
- 3.3.1 プレスリリース・・・・・・・・・・・・・・・・・・V-38
- 3.3.2 各種展示会での成果の発表・・・・・・・・・・V-38

VI. 参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・VI-1

(添付資料)

- ナノテク・部材イノベーションプログラム基本計画
- プロジェクト基本計画
- 事前評価書
- パブリックコメント

概要

最終更新日 平成 26 年 10 月 31 日

プログラム（又は施策）名	ナノテク・部材イノベーションプログラム		
プロジェクト名	グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発	プロジェクト番号	P09010
担当推進部/担当者	電子・材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 廣石治郎（平成 21 年 6 月～平成 23 年 3 月） 電子・材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 谷嶋哲也（平成 23 年 4 月～平成 23 年 6 月） 電子・材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 森田保弘（平成 25 年 4 月～平成 26 年 2 月）		
0. 事業の概要	<p>化学・石油関連産業分野においては、蒸留技術をはじめ高度なプロセス制御による消費エネルギー低減化の努力がなされ、技術開発はほぼ飽和状態にある。さらなる省エネルギーを図るためには革新的技術が必要となるが、化学工業プロセスに於いて最もエネルギー消費の大きい蒸留プロセスを膜分離で置き換えることによって、大幅なエネルギーの節約が可能である。新規膜技術の開発とその導入による省エネ化は、化学産業の指導原理であるグリーン・サステイナブル・ケミストリーの一分野として重要である。現行の蒸留プロセスを膜分離プロセスに置き換えるため規則性ナノ多孔質構造を有するセラミック材料を対象に、以下に示す分離膜材料合成・部材化技術、分離膜の部材集積化と実条件下での性能評価手法の基盤技術開発を行う。</p> <p>①分離膜製造基盤技術及び分離膜評価技術の開発 ②分離膜用セラミック多孔質基材の開発 ③モジュール化技術の開発 ④試作材の実環境評価技術の開発</p>		
I. 事業の位置付け・必要性について	<p>【事業自体の必要性】 地球温暖化問題、資源枯渇問題が深刻化しつつある中、我が国の全産業の基幹となる化学品等を持続的（サステイナブル）に生産・供給していくためには、これまでの大量消費・廃棄型生産プロセスから脱却する新たなプロセスによる供給体制構築が急がれており、資源・エネルギー・環境の制約を克服する新しい技術開発が、喫緊の課題となっている。</p> <p>産業分野の約 30%超のエネルギーを消費している化学・石油関連産業では、そのうち約 40%のエネルギーが、分離精製を目的とする蒸留プロセスで消費されている。そのために両産業分野では長年に渡って効率改善に努力し、その技術は高度に洗練され、改善効果は頭打ちになっている。こうした背景にあって、更なる大規模な省エネルギー化を達成するためにはアプローチ手法の革新的転換が必要であり、それを可能にするための現在考え得る唯一の技術が膜分離技術である。</p> <p>膜分離技術開発には、高度な科学技術の知見を集約する必要がある。現状では、ニーズ・シーズが、業種の異なる企業・大学・その他研究機関に分散しており、実用化を押し進めるためには、分離膜開発のコア技術（膜分離工学、無機材料科学、特性・物性評価解析科学）を有する機関が、各々の役割を果たしつつ、互いに連携する体制を構築することが不可欠である。また、海外でも産学官連携プロジェクトや大企業先導による膜分離技術の開発が進められている。</p> <p>日本が省エネルギー技術分野で貢献し、経済活動を活性化するためには、今こそ国家プロジェクトを立ち上げ、集中的に研究開発を行うことが必要である。我が国の当該分野でのこれまでの技術開発の優位性を活かしつつ、研究開発をより一層加速し、我が国産業の優位性を確保し続けることが急務である。</p> <p>【位置付け】 本事業は、技術戦略マップ 2008 のグリーン・サステイナブル・ケミストリー分野「プロセスイノベーション、エネルギー制約からの脱却、省エネルギープロセス、分離プロセス」に位置付けられる。他に同分野に位置付けられる研究開発事業と共に、「グリーン・サステイナブル・ケミカルプロセス基盤技術開発」の一貫として実施する。また、部材分野の「環境負荷低減部材、フィルター、高性能・超耐熱性ナノフィルター・、アクティブ多孔体（表面制御による機能付与）・分離膜」にも位置付けられる。</p>		

<p>II ・研究開発マネジメントについて</p>	<p>事業の目標</p>	<p>③-2-1 分離膜製造基盤技術及び分離膜評価技術の開発</p> <p>(1)分離膜製造基盤技術 イソプロピルアルコール脱水用： <u>中間目標（平成 23 年度末）</u> 現行の市販無機膜の水の透過度が $1 \sim 8 \times 10^{-9} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ であるのに対し、同透過度が $8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$、分離係数 100 以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。 <u>最終目標（平成 25 年度末）</u> 水透過度が $2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$、分離係数 200 以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。 また併せて、研究開発項目③-2-2 で開発される多チャンネル型管内壁の内部表面上に規則性ナノ多孔体薄膜を製膜することにより分離膜を製造する技術を開発する。 酢酸脱水用： <u>中間目標（平成 23 年度末）</u> 水透過度 $8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$、水と酢酸の分離係数が 100 以上であり、耐酸性を有する分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。 <u>最終目標（平成 25 年度末）</u> 水透過度 $2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$、水と酢酸の分離係数が 200 以上であり、耐酸性を有する分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。</p> <p>(2)分離膜評価技術 <u>中間目標（平成 23 年度末）</u> ・膜組織と分離特性の関係及び膜組織と合成条件の関係を明らかにする。 ・開発材の支援を可能とする評価法を確立する。 ・分離特性を支配する構造欠陥を評価するための評価法を確立する。 <u>最終目標（平成 25 年度末）</u> ・評価技術を高度化し、より微細な構造解析を可能とする技術を確立する。 ・実環境評価によって試作材に関する技術課題を抽出し、それらを解決するための指針を示す。</p> <p>③-2-2 分離膜用セラミックス多孔質基材の開発</p> <p>(1)セラミックス多孔質基材の開発 <u>中間目標（平成 23 年度末）</u> ・水熱法等のケミカルプロセスによる分離膜製膜技術及びイソプロピルアルコール及び酢酸の脱水プロセス条件下で大幅な強度劣化の生じない多孔質材料を開発する。 ・目標分離性能を実現する分離膜を担持可能な細孔径、蒸気透過性、表面平滑性、耐化学特性を有する基材を開発する。 <u>最終目標（平成 25 年度末）</u> ・イソプロピルアルコール及び酢酸の脱水分離膜として長期使用した際に、大幅な強度劣化が生じない多孔質材料を開発する。</p> <p>(2)多チャンネル型セラミックス多孔質基材の開発 <u>中間目標（平成 23 年度末）</u> ・内管表面構造を制御する製造技術を開発する。 ・多チャンネル型基材 長さ 1m（管状 外径 30mm）当たり 0.2 m^2 の膜面積を実現する。 <u>最終目標（平成 25 年度末）</u> ・種結晶が均一に付着しやすい内管表面構造を有する多チャンネル型基材の製造技術を開発する。 ・多チャンネル型基材 長さ 1m（管状 外径 30mm）当たり 0.3 m^2 の膜面積を実現する。</p> <p>③-2-3 モジュール化技術の開発</p> <p>(1)管状基材を用いたモジュール化技術 <u>中間目標（平成 23 年度末）</u> マルチエレメントモジュールを想定し、モジュール化した際に、研究開発項目③-2-1、③-2-2 で開発する分離膜性能（透過度、分離係数）を最大限に引き出すためのマルチエレメント格納容器の設計をし、その構造実現に必要な要素技術を見極める。 <u>最終目標（平成 25 年度末）</u> 検討項目③-2-1 で開発する分離膜特性（透過度、分離係数）の 60% 以上を有するモジュール製造のための基盤技術を確立する。</p> <p>(2)多チャンネル型基材を用いたモジュール化技術 <u>中間目標（平成 23 年度末）</u> 使用条件に耐えるシール材料を選定する。 <u>最終目標（平成 25 年度末）</u> 管状型分離膜と同等のシール性能を確認する。</p> <p>(3)膜分離解析モデル・シミュレーターの開発 <u>中間目標（平成 23 年度末）</u> ・分離膜の簡易的な 1 次元モデル・シミュレーターを開発する。 ・膜モジュールシミュレーター開発のベースとなる 3 次元解析用モデルを開発する。 <u>最終目標（平成 25 年度末）</u> ・膜モジュールの設計手法を開発し、設計ツールを開発する。</p>
-------------------------------	--------------	--

II 研究開発 マネジメント について	事業の目標	<ul style="list-style-type: none"> ・管状型膜モジュールシミュレーター及び多チャンネル型膜モジュールシミュレーターを開発する。 <p>③-2-4 試作材の実環境評価技術の開発</p> <p>(1)実環境評価検討</p> <p>中間目標（平成23年度末）</p> <ul style="list-style-type: none"> ・開発する分離膜モジュールの性能を十分に引き出せるサイズを確定し、配置場所、流体の流路方向、気体状態を維持するための効率的な保温、液体発生時の対策等を考慮し、モジュールの製造とリンクさせた実環境試験フローを設計する。 <p>最終目標（平成25年度末）</p> <ul style="list-style-type: none"> ・200時間連続運転によるモジュールの耐用性能評価を可能とするシステムを開発し、実用化のための技術課題を抽出する。 ・プロセスシミュレーションにより、膜分離システムを組み込んだ分離プロセスを提案する。 <p>(2)プロセスシミュレーターの開発</p> <p>中間目標（平成23年度末）</p> <ul style="list-style-type: none"> ・既存の蒸留システムに分離膜モジュールを組み合わせたHybridなプロセスシステムを対象としたプロセスシミュレーターを開発する。 <p>最終目標（平成25年度末）</p> <ul style="list-style-type: none"> ・既存の蒸留システムとのエネルギー効率、コストの比較を容易に行えるようなシステムを開発する。 ・プロセスシミュレーターを用いて、イソプロピルアルコール系を対象として最適な高効率・低コスト分離プロセスを設計する。 						
	開発予算 (会計・勘定別に 事業費の実績額 を記載) (単位：百万円)	会計・勘定	H21	H22	H23	H24	H25	総額
		一般会計	266	120	0	0	0	386
		特別会計 (一般・電源・需給 の別)	0	0	227	209	160	596
		加速予算 (成果普及費を 含む)	105	156	100	0	0	361
		総予算額	371	276	327	209	160	1,343
		(委託)	371	276	327	209	160	1,343
		(助成) : 助成率 1/2	0	0	0	0	0	0
		(共同研究) : 負担率	0	0	0	0	0	0
	開発体制	経産省担当原課	産業製造局化学課					
プロジェクト リーダー		早稲田大学 理工学術院 教授 松方 正彦						
委託先		委託先：学校法人早稲田大学、日立造船株式会社、三菱化学株式会社、株式会社ノリタケカンパニーリミテド、JX 日鉱日石エネルギー株式会社、一般財団法人ファイナセラムックスセンター、千代田化工建設株式会社、国立大学法人宇都宮大学、国立大学法人大阪大学、国立大学法人山口大学、国立大学法人名古屋工業大学、学校法人芝浦工業大学						
情勢変化への 対応	進捗状況をふまえ、当該技術分野における実用化の前倒しが期待されるテーマに関して、研究加速財源の配分を行った。また、酢酸用脱水膜の製造については目標値の上方修正を行った。 平成23年度の間接評価委員会での指摘事項に対して、実施計画書に対応を反映するとともに、一部内容については、加速予算を投入し、研究開発の促進を図った。							
評価に関する 事項	事前評価	H21 年度 実施 担当 電子・材料・ナノテクノロジー一部						
	中間評価	H23 年度 実施 担当 電子・材料・ナノテクノロジー一部						
	事後評価	H26 年度 事後評価実施予定						

達成度の凡例 ◎大幅達成、○達成、△一部未達、×未達

③-2-1 分離膜製造基盤技術及び分離膜評価技術の開発

③-2-1(1) 分離膜製造基盤技術

③-2-1(1)-1 管状膜エレメントの開発

中間目標	最終目標	研究開発成果	達成度
<p><u>イソプロピルアルコール脱水用:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・現行の市販無機膜の水の透過度が $1 \sim 8 \times 10^{-9} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ であるのに対し、同透過度が $8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$、分離係数 100 以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。 <p><u>酢酸脱水用:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・水透過度 $8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$、水と酢酸の分離係数が 100 以上であり、耐酸性を有する分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。 	<p><u>イソプロピルアルコール脱水用:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・水透過度が $2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$、分離係数 200 以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。 <p><u>酢酸脱水用:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・水透過度が $2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$、水と酢酸の分離係数が 200 以上であり、耐酸性を有する分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。 	<p>【早稲田大学】</p> <p><u>IPA脱水用:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・水透過度: $7.63 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$、分離係数 3000 (100°C、水/IPA = 45/55 kPa) <p><u>酢酸脱水用:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・水透過度: $1.50 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$、分離係数 > 20,000 (125°C、酢酸/水 = 10 kPa/10 kPa) <p>【芝浦工業大学】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・「高温 CVD に用いる反応種の選定」: PrTMS がシリカ源として有効であることを見いだした。 ・「蒸着条件の最適化」: CVD 処理と 500°C 熱分解を行うことで、水選択性が 100 となった。 ・「CVD 前後の透過比較による透過機構検討」: 粒界の影響をガス透過試験とパーペーパレーションの両者から評価できることを明らかにした。 ・「最適膜構造の提案」 選択性を示す粒界サイズを 0.9 nm 以下と具体的にし、水透過流束向上にはゼオライトの結晶性が重要であると結論した。 <p>【大阪大学】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・新規な親水性ゼオライト分離膜の探索 <p><シリコリン酸アルミ系ゼオライト膜></p> <p>①合成法の確立</p> <p>種結晶塗布法における種結晶の役割、膜形成メカニズムを解明することができた。その知見を用いて、新しい迅速溶解種結晶を開発し、膜合成の迅速化が可能であることがわかった。</p> <p>②透過分離性能</p> <p>水/IPA の分離係数 1,000 以上、透過度 $10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と優れた分離性能を有する SAPO-34 膜を合成することができた (短尺 3 cm)。</p> <p><層状ゼオライト MCM-22 膜></p> <p>①合成法の開発</p> <p>MCM-22 結晶および MCM-22 を層剥離した MCM-22(D)結晶を種結晶とした MCM-22 膜の調製法を開発した。</p> <p>②水/酢酸の蒸気透過分離</p> <p>分離係数 75 以上の膜を作成した。しかし、透過度については、$10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ とあまり小さくなく、製膜手法の改善が必要である。</p>	<p>【早稲田大学】</p> <p><u>IPA脱水用:</u></p> <p>○</p> <p><u>酢酸脱水用:</u></p> <p>○</p> <p>【芝浦工業大学】</p> <p>○: この項目は、目標に達した。</p> <p>○: 膜性能としては十分である。</p> <p>○: 新規項目も追加し、目標を達成した。</p> <p>○: 具体的な構造を明らかにし、目標を達成した。</p> <p>【大阪大学】</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>△</p>

Ⅲ. 研究開発成果について

	中間目標	最終目標	研究開発成果	達成度
Ⅲ. 研究開発成果について			<p>【宇都宮大学】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・テーパー・シール法による新たなシール技術の開発を行うために金属製支持体を採用して、“逆さ吊り法”によって均質な膜形成が見込めることを明らかにした。 IPA 連続濃縮法として、膜性能の異なる分離膜を用いる 2 段階法を提案して、濃縮時間を短縮できることを実証した。 <p>【山口大学】</p> <p><u>IPA 脱水用：</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・FAU(Y)膜：水/IPA(10/90wt%)105℃で透過度 2.7×10^{-6} mol/(m² s Pa)、分離係数 830。 ZSM-5 膜：水/IPA (10/90 wt%)105℃で透過度 1.5×10^{-6} mol/(m² s Pa)、分離係数 2700。 <p><u>酢酸脱水用：</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・MOR 膜：水/酢酸(50/50 wt%)75℃で透過度 $2.5/50^{-6}$ mol/(m² s Pa)、分離係数∞。 <p>【三菱化学】</p> <p><u>IPA 脱水用：</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・高シリカチャバサイト型ゼオライト膜にて、水透過度 $1.5-2.0 \times 10^{-6}$ mol/(m²・s・Pa)、分離係数 10000 以上の工業的に利用可能な 1m 長の膜を再現性よく合成した。 <p><u>酢酸脱水用：</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・高シリカチャバサイト型ゼオライト膜にて、水透過度 4.0×10^{-6} mol/(m²・s・Pa)、分離係数 5,000 の工業的に利用可能な 1m 長の膜を合成した。 <p>【日立造船】</p> <p>①高含水 IPA 脱水用 FAU(Y)型および MFI (ZSM-5)型で最終目標を達成。 膜分離条件： IPA/水 = 80/20、130℃VVP-mode</p> <ul style="list-style-type: none"> ●FAU(Y)型 長尺:1m レベル <ul style="list-style-type: none"> ・水透過度：2.5×10^{-6} mol/(m²・s・Pa) ・分離係数：4,000 ●MFI(ZSM-5)型 長尺:1m レベル <ul style="list-style-type: none"> ・水透過度：$3.5 \sim 4.5 \times 10^{-7}$ mol/(m²・s・Pa) ・分離係数：550～2400 <p>②酢酸脱水用 ・MOR 型で最終目標を達成。 膜分離条件： 酢酸/水 = 80/20、130℃VVP-mode</p> <ul style="list-style-type: none"> ●MOR 型 長尺: 1m レベル <ul style="list-style-type: none"> ・水透過度：$3.7 \sim 4.8 \times 10^{-7}$ mol/(m²・s・Pa) ・分離係数：634～976 	<p>【宇都宮大学】</p> <p>○</p> <p>【山口大学】</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>【三菱化学】</p> <p>IPA 脱水用: ◎</p> <p>酢酸：○</p> <p>【日立造船】</p> <p>IPA：◎</p> <p>酢酸：◎</p>

Ⅲ. 研究開発成果
について

③-2-1(1)-2 多チャンネル型膜部材の開発			
中間目標	最終目標	研究開発成果	達成度
		<p>【三菱化学】</p> <ul style="list-style-type: none"> 多チャンネル型基材の内壁への製膜の要素技術開発を行い、内径 7mm の管状支持体内壁に水の透過度 $3.8 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$、IPA の透過度 $3.6 \times 10^{-9} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$、分離係数 1100 の高シリカチャバサイト膜を製膜した。 	<p>【三菱化学】</p> <p>○</p>
③-2-1(2) 分離膜評価技術の開発			
中間目標	最終目標	研究開発成果	達成度
		<p>【一般財団法人ファインセラミックスセンター】</p> <ul style="list-style-type: none"> 骨格構造を構成する Si または Al のサイトを直接観察する方法を確立した TEM 観察試料作製法としてイオン研磨法、FIB 法を用いて円筒試料の高品質試料の作製条件を確立した。また、SEM 観察によって、基材表面および基材内部に形成されたゼオライト層の観察を可能とする試料作製法を確立した。 結晶粒界における細孔チャンネルの連続性を定性的に推測する初等的手法を確立した。併せて、高分解能 TEM 観察法で得られた粒界の写真をもとに、粒界の原子構造を解析する方法を確立した。 TEM-EDS 法によって、ナノメートルサイズの空間分解能で Si-Al の空間分布をマッピングする条件を見出した。 電子線トモグラフィ法および電子線後方散乱回折法を用いて、結晶粒界の空間分布を観察する手法の開発を試みたが、現時点では手法の確立をするには至っていない。 ゼオライト双晶粒界を対照として手法達成を実証した。 計算手法を確立し、本プロジェクトの実施者と共同で透過機構の解明を行った。 本プロジェクト実施者から、13 件の微細構造解析を実施し、開発を支援した。 <p>【早稲田大学】</p> <ul style="list-style-type: none"> ZSM-5 膜を用いて、非破壊で吸着特性および膜の欠陥構造を評価する装置と手法を開発した。これにより膜形成過程を推察することが可能となった。 	<p>【一般財団法人ファインセラミックスセンター】</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>△</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>◎</p> <p>【早稲田大学】</p> <p>◎</p>

III. 研究開発成果について

③-2-2 分離膜用セラミックス多孔質基材の開発

③-2-2-(1) セラミックス多孔質基材の開発

中間目標	最終目標	研究開発成果	達成度
<ul style="list-style-type: none"> 水熱法等のケミカルプロセスによる分離膜製膜技術及びイソプロピルアルコール及び酢酸の脱水プロセス条件下で大幅な強度劣化の生じない多孔質材料を開発する。 目標分離性能を実現する分離膜を担持可能な細孔径、蒸気透過性、表面平滑性、耐化学特性を有する基材を開発する。 	<ul style="list-style-type: none"> イソプロピルアルコール及び酢酸の脱水分離膜として長期使用した際に、大幅な強度劣化が生じない多孔質材料を開発する。 	<p>【ノリタケカンパニーリミテド】</p> <ul style="list-style-type: none"> 製膜条件下で大幅な強度劣化が生じず、IPA および酢酸の脱水分離膜として長期(1000hr)使用した際に大幅な強度劣化の生じない基材を開発した。 製膜試験、評価結果を受けた基材特性の改良を実施し、基材作製技術を高度化した。 <p>【名古屋工業大学】</p> <ol style="list-style-type: none"> 多孔基材の熱機械的特性および耐熱衝撃性を評価する技術を確立した。 多孔基材の製膜環境における耐化学特性評価技術を確立した。 イソプロピルアルコールおよび酢酸の脱水分離環境での長期安定性の評価手法を確立した。 	<p>【ノリタケカンパニーリミテド】</p> <p>◎</p> <p>【名古屋工業大学】</p> <ol style="list-style-type: none"> ○ ○ ○

③-2-2-(2) 多チャンネル型セラミックス多孔質基材の開発

中間目標	最終目標	研究開発成果	達成度
<ul style="list-style-type: none"> 内管表面構造を制御する製造技術を開発する。 多チャンネル型基材 長さ1m(管状 外径30mm) 当たり0.2 m²の膜面積を実現する。 	<ul style="list-style-type: none"> 種結晶が均一に付着しやすい内管表面構造を有する多チャンネル型基材の製造技術を開発する。 多チャンネル型基材 長さ1m(管状 外径30mm) 当たり0.3 m²の膜面積を実現する。 	<p>【ノリタケカンパニーリミテド】</p> <ul style="list-style-type: none"> 坯土の粘弾性評価による多チャンネル型基材作製方法を導入し、長さ1m 当たり0.2 m² および0.3 m²の膜面積を有する基材を開発した。 ゼオライト膜製膜に好適な内管表面を実現した。 <p>【名古屋工業大学】</p> <ol style="list-style-type: none"> 有限要素法を併用することにより、複雑形状を持つ多チャンネル基材の強度特性を評価する技術を確立した。 繰り返し疲労試験による長期安定性の評価手法を確立した。 	<p>【ノリタケカンパニーリミテド】</p> <p>◎</p> <p>【名古屋工業大学】</p> <ol style="list-style-type: none"> ○ ○

③-2-3 モジュール化技術の開発

③-2-3(1) 管状基材を用いたモジュール化技術の開発

中間目標	最終目標	研究開発成果	達成度
<p>・マルチエレメントモジュールを想定し、モジュール化した際に、研究開発項目③-2-1、③-2-2で開発する分離膜性能（透過度、分離係数）を最大限に引き出すためのマルチエレメント格納容器の設計をし、その構造実現に必要な要素技術を見極める。</p>	<p>・研究開発項目③-2-1で開発する分離膜特性（透過度、分離係数）の60%以上を有するモジュール製造のための基盤技術を確立する。</p>	<p>【早稲田大学】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・シミュレーター完成 ・シミュレーターの基礎部分を構築 <p>【日立造船】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・モジュール内の流体解析用モデルを構築し、モジュール効率60%以上のバッフル型モジュールを考案。 ・上記解析モデルと同じモジュールを試作し、実流体試験で解析精度に問題ないことを確認。 ・シール構造では、Cu以外の材質のメタルパッキンは難しいことが判明したが、耐性が高いグラファイト製のパッキンでシール性に問題ないことを確認。 <p>【三菱化学】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・高シリカチャバサイト膜約30本をモジュール化し、蒸気透過試験を行った。その結果モジュールでの水透過度（$1.9 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$）は、1本の膜で発揮する性能（$2.3 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$）の60%以上であった。 	<p>【早稲田大学】</p> <p>○ ○</p> <p>【日立造船】</p> <p>◎</p> <p>【三菱化学】</p> <p>○</p>

③-2-3(2) 多チャンネル型基材を用いたモジュール化技術

中間目標	最終目標	研究開発成果	達成度
<p>・使用条件に耐えるシール材料を選定する。</p>	<p>・管状型分離膜と同等のシール性能を確認する。</p>	<p>【三菱化学】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・直径31mm、長さ10cmの19孔多チャンネル基材を格納するモジュールとシール機構と材料を設計・検討し、モジュールを作製した。試験を実施し、シールが機能していることを確かめた。 <p>【ノリタケカンパニーリミテド】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・使用条件に耐えるシール材料を選定・評価し、管状型分離膜と同等のシール性能を確認した。 <p>【千代田化工建設】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・多チャンネル型基材に関して流動解析モデルを確立し、それを用いた多チャンネル型基材の要求性能の明確化、さらには格納容器の最適化検討を可能とした。 ・膜分離解析モデル・シミュレータ、膜モジュール・シミュレーターを確立し、膜エレメント設計の最適化や膜分離モジュール化技術の最適設計支援に利用可能とした。 <p>【名古屋工業大学】</p> <ul style="list-style-type: none"> a.有限要素法を使用することで、モジュール構成時の応力解析が可能となり、シール材料の選定への評価技術を確立できた。 b.シール材料の脱水環境時の長期安定性の評価手法を確立した。 	<p>【三菱化学】</p> <p>○</p> <p>【ノリタケカンパニーリミテド】</p> <p>◎</p> <p>【千代田化工建設】</p> <p>◎ 十分に目標は達成した</p> <p>【名古屋工業大学】</p> <p>a.○ b.○</p>

III. 研究開発成果について

	③-2-3-(3) 膜分離解析モデル・シミュレーターの開発			
	中間目標	最終目標	研究開発成果	達成度
	<ul style="list-style-type: none"> ・分離膜の簡易的な1次元モデル・シミュレーターを開発する。 ・膜モジュールシミュレーター開発のベースとなる3次元解析用モデルを開発する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・膜モジュールの設計手法を開発し、設計ツールを開発する。 ・管状型膜モジュールシミュレーター及び多チャンネル型膜モジュールシミュレーターを開発する。 	<p style="text-align: center;">【千代田化工建設】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・分離膜開発およびそのモジュール化を支援するためのツールとして、分離膜の分離特性（透過度、分離係数）を定量的に表現するための数学モデルを構築し、膜分離解析モデル・シミュレーターを開発した。 	<p style="text-align: center;">【千代田化工建設】</p> <p>◎ 十分に目標は達成した</p>
III. 研究開発成果について				

Ⅲ. 研究開発成果について

③-2-4 試作材の実環境評価技術の開発

③-2-4(1) 実環境評価検討

中間目標	最終目標	研究開発成果	達成度
<p>・開発する分離膜モジュールの性能を十分に引き出せるサイズを確定し、配置場所、流体の流路方向、気体状態を維持するための効率的な保温、液体発生時の対策等を考慮し、モジュールの製造とリンクさせた実環境試験フローを設計する。</p>	<p>・実環境評価装置を JX 日鉱日石エネルギー株式会社川崎製造所の IPA 製造装置に付設し、実環境試験を実施して膜開発に資する。最終的に実環境試験において膜エレメントの水透過度が $2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{sPa})$、分離係数 200 以上が達成できることを確認する。</p>	<p>【JX 日鉱日石エネルギー】</p> <p>① 実環境評価装置の設置方法を検討し、設置場所、プラントとの接続方法および法対応を決定</p> <p>② 実環境試験の効率化を踏まえた装置の設計を実施</p> <p>③ 実環境評価装置の作製・設置を実施</p> <p>④ 合計 9 回の実環境評価試験を実施し、膜性能の最終目標の達成を確認するとともに、膜改良に貢献</p> <p>【日立造船】</p> <p>・FAU(Y)型膜エレメントで、約 350 時間にあたって目標性能を大きく上回る下記性能を達成。</p> <p>・水透過度：≥ 2.6 透過度：$^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$</p> <p>・分離係数：3000 前後</p> <p>【三菱化学】</p> <p>・1本の膜で累積 743 時間の実環境試験を行い、その間の膜性能が、水の透過度：$1.5 - 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$、分離係数が 10,000 以上と安定していた。</p> <p>【千代田化工建設】</p> <p>・実環境評価試験の結果の評価を行い、十分な性能が得られていることを確認した。</p>	<p>【JX 日鉱日石エネルギー】</p> <p>① ○</p> <p>② ○</p> <p>③ ○</p> <p>④ ○</p> <p>【日立造船】</p> <p>◎</p> <p>【三菱化学】</p> <p>○</p> <p>【千代田化工建設】</p> <p>◎ 十分に目標は達成した</p>

③-2-4(2) プロセスシミュレーターの開発

中間目標	最終目標	研究開発成果	達成度
<p>・既存の蒸留システムに分離膜モジュールを組み合わせた Hybrid なプロセスシステムを対象としたプロセスシミュレーターを開発する。</p>	<p>・既存の蒸留システムとのエネルギー効率、コストの比較を容易に行えるようなシステムを開発する。</p> <p>・プロセスシミュレーターを用いて、イソプロピルアルコール系を対象として最適な高効率・低コスト分離プロセスを設計する。</p>	<p>【千代田化工建設】</p> <p>・既存の蒸留分離と膜と蒸留を組み合わせた Hybrid 分離システムの性能比較システムの開発</p> <p>・IPA-水、酢酸-水系を対象とした検討を行い、Hybrid システムの省エネ面での優位性を評価。さらに IPA-水系については経済性の面での優位性も評価。低コスト分離プロセスを提案した。</p>	<p>【千代田化工建設】</p> <p>◎ 十分に目標は達成した。</p>

	論文・予稿集	40 報
	特 許	10 件
	その他の外部発表 (プレス発表等)	「学会発表・講演」276 件、「その他」3 件
IV. 実用化・事業化 の見通しにつ いて	<p>出口として、耐水性や耐酸性が要求される蒸留プロセスで 2030 年に約 2,000 億円の市場が見込まれる。本プロジェクトで開発した部材・プロセスについては既設の蒸留プロセスにレトロフィットが可能であり、参画企業が 5 年を目標に実用化を進めていく。</p>	
V. 基本計画に関す る事項	作成時期	平成21年3月 NEDO制定
	変更履歴	<p>(1)平成21 年12 月、「明日の安心と成長のための緊急経済対策（平成21年度補正予算（第2号））」に係る研究開発項目④追加による改訂</p> <p>(2)平成22年8月、加速に伴い、（別紙）研究開発計画の研究開発項目③-2の達成目標を修正</p> <p>(3)平成23年1月、平成22年度補正予算第1号による研究開発項目④-4、④-5追加による改訂</p> <p>(4)平成23年7月、根拠法改正に伴う改訂</p> <p>(5)平成23年10月、中間評価の結果に基づき、（別紙）研究開発計画の研究開発項目③-1の内容を修正</p> <p>(6)平成24年3月、③-4追加による改訂</p> <p>(7)平成24年9月、研究開発項目②の一部追加実施に伴う改訂</p> <p>(8)平成25年2月、研究開発項目③-1の目標修正、研究開発項目④の期間修正、評価に関する事項修正、業務方法書の改正による改訂</p>

プロジェクト用語集

用語（日本語）	English	用語の説明
対称膜	symmetric membrane	膜の構造は、素材、製造方法、製造条件によって異なり、膜の断面構造が表裏対称になっている膜。
非対称膜	asymmetric membrane	膜の構造は、素材、製造方法、製造条件によって異なり、膜の断面構造が表裏非対称になっている膜。
気孔率	porosity	ひとまとまりの物体に含まれる微小な空洞である気孔の含有率。
透過率	permeation	単位時間あたりに膜を透過する物質の量。
ゼータ電位	zeta potential	固体と液体の界面における電位差のうち界面電動現象に有効に作用する部分で、界面動電位ともいう。
粘弾性	viscoelasticity	緩和現象の結果として、弾性変形と粘性流動が重なって現れる現象。
圧環強度	radial crushing strength	中空円筒の直径方向の荷重を破壊が生じるまで加え、測定された最大荷重と中空円筒の寸法との関係式より算出した値。
焼結助剤	sintering agent	焼結のおこりにくい物質の焼結を促進するために添加される成分。
押出成形	extrusion molding	可塑性のあるものを成形する方法。
坏土	kneaded pre-extrusion mixture	陶磁器等の素地(きじ)を作る土。
FEM	finite element method	偏微分方程式の数値解法として、差分法とらんで最も普及している方法。
熱衝撃強度	Thermal Shock Strength	物体が激しい温度変化によって衝撃的な熱応力を受けた際の破壊強度。
3点曲げ強度	flexural strength	材料が曲げ変形を受けたときの破壊時の強さ。
等電点	isoelectric point	水溶液中の両性電解質の電荷の代数和が0になる状態を溶液の水素イオン指数 pH で示したものの。
水銀圧入法	mercury intrusion technique	水銀の表面張力が大きいことを利用して粉体の細孔に水銀を浸入させるために圧力を加え、圧力と圧入された水銀量から比表面積や細孔分布を求める方法。
フランジ	flange	配管をつなぐ際に使われる、円盤、あるいは円盤と円筒を組み合わせた形状の部品を指す。円

		筒部分を配管と接合し、円盤部分同士をボルトなどで締結することで、配管同士を繋ぎ合わせる。
ドレン	drain	装置からの排液または排液の抜き出し箇所
飽和蒸気圧	Vapor pressure	任意の温度に対して、その物質の気体が液体状態あるいは固体状態と平衡になるような圧力のこと。
チラー	chiller	主に冷媒などを循環させること、流体を冷却するもので、液温を管理し、一定に保つための装置。
共沸	azeotropy	液体の混合物が沸騰する際に液相と気相が同じ組成になる現象。
カップラ	coupler	配管と配管を接続するための特殊な接合部品のこと。
ストリッパー	stripper	蒸留塔の意味
フィード	feed	供給の意味
HAZOP	Hazard And Operability Study	危険シナリオ分析手法の一つで、化学プロセスにおける複数の独立した事象が複雑に絡む故障を取り扱うために開発された手法。特に設計仕様（温度、圧力など）から逸脱した運転を行なった際の、原因から危険事象への進展を阻止するための防護機能と改善すべき対策を調査する手法として用いられる。
インターロック	interlock	安全機構の考え方の一つで、ある一定の条件が整わないと他の動作ができなくなるような機構のこと。
顕微ラマン分光（例）	Raman microscopy	分光器に光学顕微鏡を組み込むことで、レーザ照射されたミクロンオーダーの微小領域から生じるラマン散乱光のスペクトルを測定する。コンピューター制御による試料台の移動あるいはレーザ光のスキャンにより広範囲の測定（マッピング）を行うこともできる。
CFD	Computational Fluid Dynamics	数値流体力学。流体の運動に関する法定式をコンピューターで解くことによって、流れの状況の解析や予測を行う手法。
メッシュ	Mesh	CFD においては、計算対象を微小部分に分割して計算するが、この微小分割をメッシュと呼ぶ。

セル	Cell	メッシュ分割した微小部分の1単位のこと。
トレースシミュレーション	Trace Simulation	実際の運転データを再現するシミュレーションのこと。
Hybrid プロセス (システム)	Hybrid Process (System)	通常の蒸留塔に、膜分離モジュールを組み合わせることにより、大幅な省エネあるいは分離性能の向上を図ったプロセス (システム)
透過型電子顕微鏡 (TEM)	Transmission Electron Microscopy	100keV~300keV 程度のエネルギーをもった電子線を対象サンプルに照射し、透過電子を電子レンズにより拡大・結像させる顕微鏡。サブナノメートルといった高い分解能での観察を行えるとともに、電子回折像の取得も可能である。
制限視野回折	Selected Area Electron Diffraction	電子顕微鏡において拡大像上で絞りを挿入し、その後さらに電子レンズの作用によって観察面で回折パターンを取得する方法。この方法により微少領域での結晶構造および結晶配向解析を行うことが可能となる。
高分解能 TEM 法	High Resolution Electron Microscopy	透過型電子顕微鏡を用いて非常に薄い試料の透過電子線と回折電子線から生じる干渉パターンによって、結晶格子像や原子構造像を得る手法。高分解能 TEM 像は電子波の干渉パターンであり試料の厚さや撮影条件に非常に敏感であるため、定量的な解釈には像シミュレーションによる比較検討が必須となる。
エネルギー分散 X 線分光 (EDX)	Energy Dispersive X-ray spectrometry	高エネルギー電子線照射などによって試料から発生する特性 X 線をエネルギー分散型 X 線分光器によってスペクトルを得る方法。電子顕微鏡と併用することにより、プローブとなる電子線を細くしぼり、微少領域での元素分析や組成マップの取得が可能となる。
集束イオンビーム加工 (FIB)	Focused Ion Beam Milling	ナノメートルスケールに細く絞った Ga ⁺ イオンビームなどを用い、スパッタ効果により試料の切削加工を行う方法。TEM 観察などにおいてはサンプルを電子線が透過できる厚さまで薄膜化する必要があるが、そのような際に非常に有用となる。脆性の高い材料に適用可能な点と、拡大像により加工位置を決定できる点で、機械研磨法より優れているが、イオンビームによる

		加工表面のダメージが問題となる欠点を持つ。
Ar イオンミリング	Ar Ion Milling	予備的機械研磨により薄くした試料の表面に非常に浅い角度で2~10kVに加速したアルゴンイオンビームを照射・スパッタリングすることにより薄膜試料を作製する手法。比較的少ないがFIBと同様加工面のダメージは避けられない。
走査型電子顕微鏡 (SEM)	Scanning Electron Microscopy	ナノメートルスケールまで細く絞った電子ビームで試料表面を走査し、その際に放出される信号（主には二次電子）を検出して像を取得する顕微鏡。検出する信号の種類によって、表面形態、結晶配位、組成などの解析が可能となる。また光学顕微鏡に比べて焦点深度が深いために表面観察に非常に有用となる。
二次電子	Secondary Electron	対象物に電子線が照射された場合に、入射電子の非弾性散乱によって、固体内の電子が励起され、真空中に放出されたもの。SEMにおいては主に二次電子を信号として検出し表面形態を観察する。
反射電子	Reflected Electron	対象物に電子線が照射された場合に、入射電子が試料中において散乱する過程で、試料表面から再放出されたもの。
後方散乱電子回折法 (EBSD)	Electron Backscatter Diffraction	細く絞った電子プローブを試料表面に照射し後方散乱電子により形成される回折パターンを解析して結晶性試料の方位を解析する方法。これに電子プローブの走査を組み合わせると試料方面における結晶方位マップを得ることができる。
結晶粒界	Grain Boundary	複数の結晶粒が凝集体を形成する場合、個々の単結晶粒の接合部位では結晶が不連続となった構造が形成され結晶粒界とよばれる。隣接する結晶粒の結晶方位関係や格子整合などから様々な分類がなされる上、非晶質相といった別の相を介在したものも存在しており、原子スケールでの構造解析は非常に困難を伴う。
分子動力学計算 (MD)	Molecular Dynamics Method	多体の原子間ポテンシャル下において古典力学におけるニュートン方程式を解いて系の静的もしくは動的安定構造や、動的過程を解析する手法。ポテンシャルには経験・半経験的なパ

		ラメーターを用いる場合から、ポテンシャル面を電子状態の第一原理計算により求める手法まで存在する。
モンテカルロ法	Monte Carlo Simulation	シミュレーションや数値計算を乱数によって行う手法の総称。統計力学においては確率的に系の状態をサンプルして、凝縮系を構成する原子や分子の構造や運動（時間変化）を調べることが可能。
顕微ラマン分光（例）	Raman microscopy	分光器に光学顕微鏡を組み込むことで、レーザー照射されたマイクロオーダーの微小領域から生じるラマン散乱光のスペクトルを測定する。コンピューター制御による試料台の移動あるいはレーザー光のスキャンにより広範囲の測定（マッピング）を行うこともできる。
テーパ・シール	Taper seal	逆コーン形の金属製受けに、金属多孔質管を差し込み、圧着するシール方法。
一方向拡散 CVD 法	One side geometry CVD method	蒸着原料を膜の片側のみより供給し、処理する方法。
対向拡散 CVD 法	Counter diffusion CVD method	2 種の蒸着原料を膜の両側より独立して供給し、処理する方法。
Knudsen 拡散	Knudsen diffusion	移動速度が気体分子の分離量の平方根に反比例する拡散現象であり、主に、細孔径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下の細孔で観察される。
粒界	Intercrystalline pathways	ゼオライト膜において、ゼオライト結晶の外側を示す。

I. 事業の位置付け・必要性について

1. NEDO の関与することの必要性・制度への適合性

1.1 NEDO が関与することの意義

我が国の化学品製造産業は、国際的に高い技術力と競争力を有し、経済社会の発展を支えているが、地球温暖化問題、資源枯渇問題が現実化しつつある中で様々な課題を抱えてもいる。

図1.1-1に我が国製造業の業種別出荷額を示す。化学工業の出荷額は2008年で、輸送用機械に次ぐ第2位の約44兆円（製造業全体の13%）であり、日本はアメリカ、中国に次ぐ世界第3位の2,980億ドルの出荷額であり、日本産業界の中でも重要な位置を占めている。

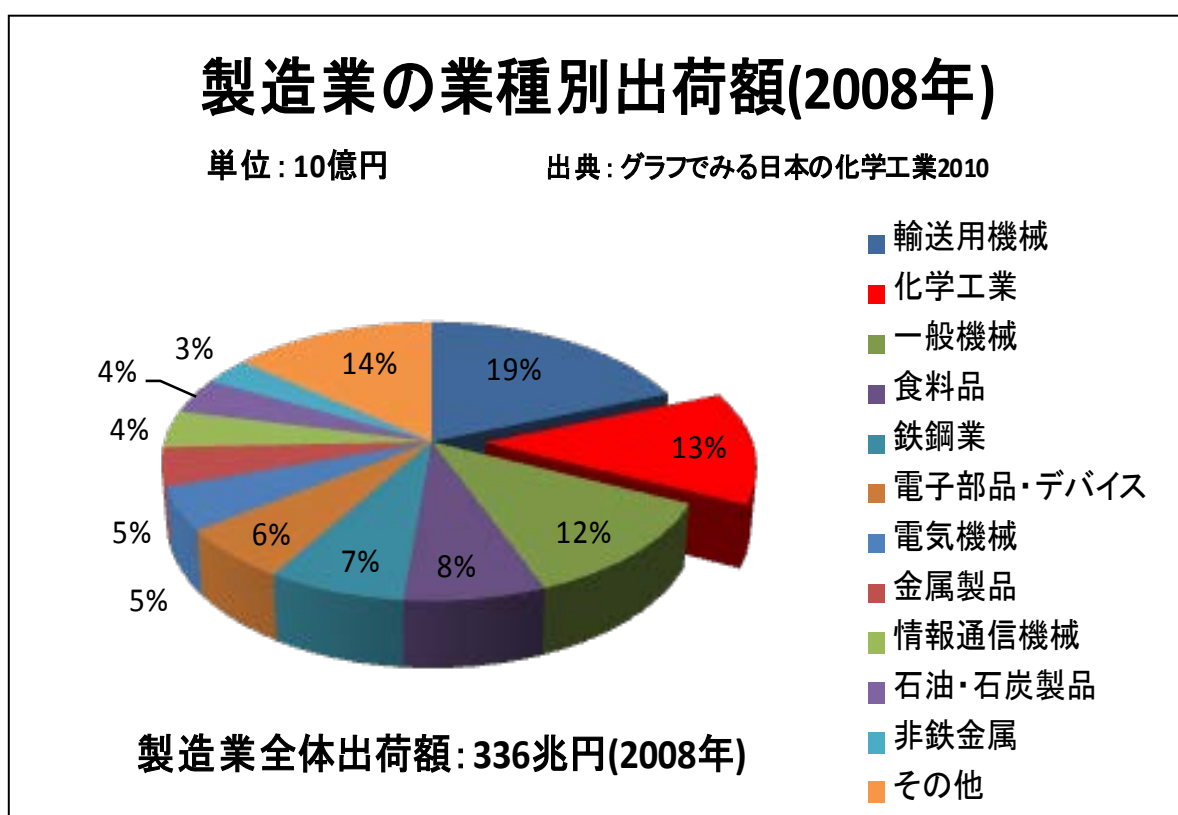


図1.1-1 製造業の業種別出荷額

一方、消費エネルギーを見ると、図1.1-2に示すように2007年度で製造業の内、4割を占めるエネルギー多消費型の産業である。省エネを推進しているものの、図1.1-3に示すように、1990年以降、エネルギー消費原単位は横這いから微増となっており、既知の技術による省エネ及びコスト低減は限界となっている。

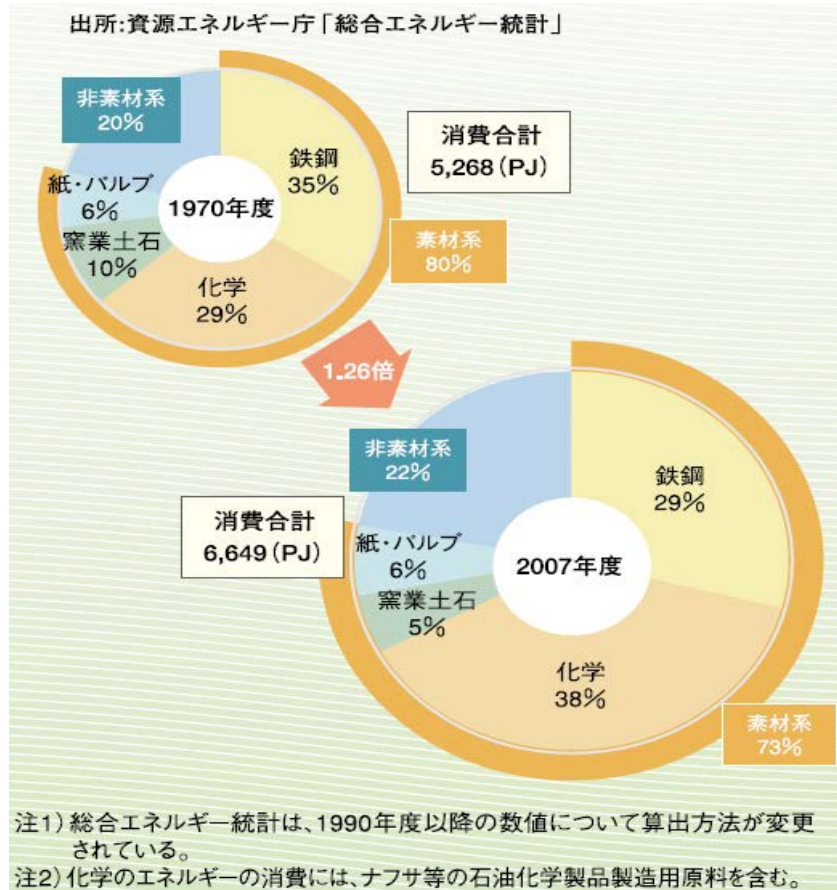


図1.1-2 製造業種別エネルギー消費の推移

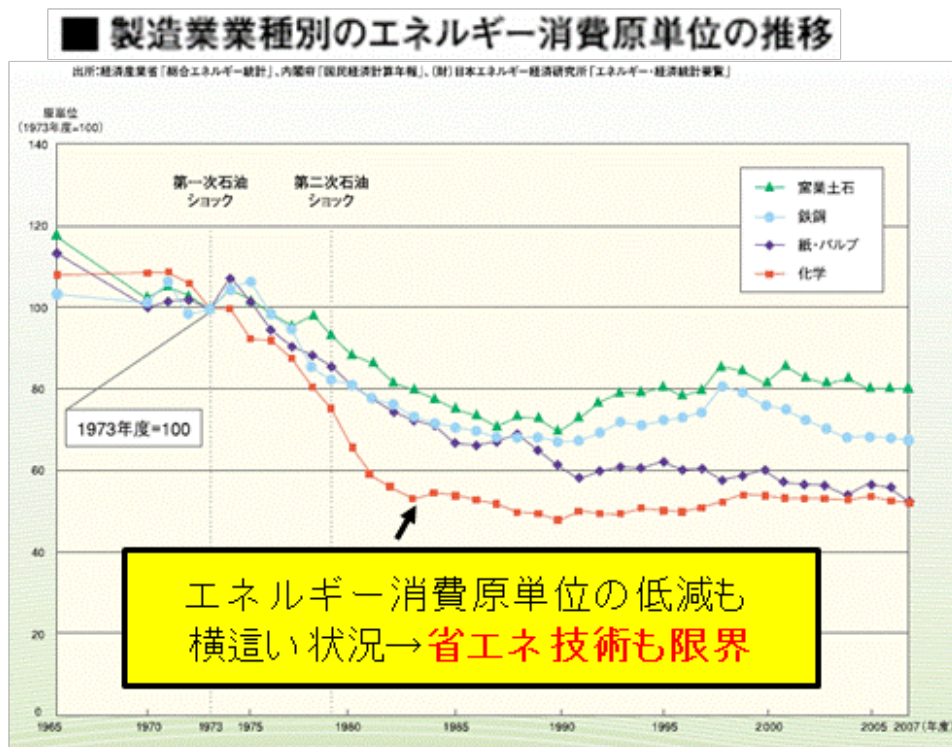


図1.1-3 製造業種別のエネルギー消費原単位の推移

更に海外の化学産業ではBRICs勢のキャッチアップが進んでおり、我が国化学産業の国際競争力向上は喫緊の課題である。

そこで、本プロジェクトでは、「ナノテク・部材イノベーションプログラム」の内、『地球温暖化、世界的な資源の需給逼迫に対応して、抜本的な省エネ、省資源技術の確立を目指す』ことを目的とした『グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発』として、化学産業の内40%のエネルギー消費を占める蒸留による分離・精製プロセスに対して大幅な消費エネルギー削減が可能となるクリーンプロセスを開発するために「規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発」を行う。

この規則性ナノ多孔体精密分離膜部材を効率良く開発するためには、無機分離膜の調製方法、担持材、モジュール化、更には実プロセスへの適用実験と、コスト低減効果の推定等、川上から川下産業までの垂直連携が必要であること、更に、研究開発の難易度が高く、開発期間も長期にわたること、研究開発投資規模が大きい事が予想されるため民間企業だけの開発ではリスクが非常に大きい。以上の理由により民間投資のみに任せるのではなく、産官学の科学的知見、研究開発力を結集して、NEDOによる国家的、集中的な研究開発プロジェクトにより、開発を加速して実施する必要がある（図1.1-4）。

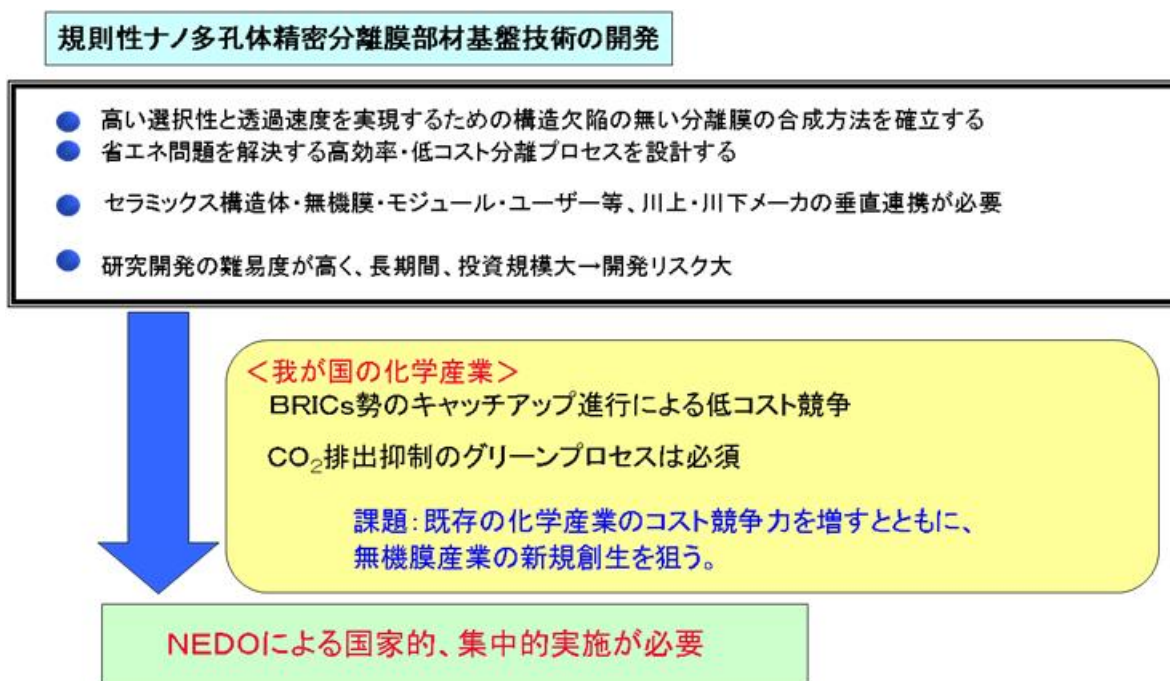


図 1.1-4 NEDO が関与することの意義

1.2 実施の効果（費用対効果）

(1)研究開発費用：5年間で約13億円（平成21年度～平成25年度）

(2)効果：膜産業の創出として、膜からプラントまで含めて、2030年には潜在需要と

して 2,000 億円の市場が見込める。

(3)省エネ効果：55 万 kl (2030 年)

(4)CO₂ 排出抑制効果:146 万 t-CO₂

省エネ効果算出の根拠は以下のとおりである。

化学産業におけるエネルギー消費=811PJ (2007 年度)。

811PJ=原油換算 2,123 万 kl (811PJ/38.2MJ/l)。

化学産業においては、約 40%のエネルギーが蒸留工程に費やされている。

2030 年において、蒸留塔の 13%に本プロセスが適用され、消費エネルギーが半減 (50%) になると仮定した場合、全体の省エネ効果及び CO₂ 削減量は、2,123 万 kl ×40%×13%×50%約 55 万 kl (原油換算) となり、このエネルギー削減量からの CO₂ 排出抑制効果は、146 万 t-CO₂ となる。

2. 事業の背景・目的・位置付け

2.1 事業の背景

化学産業において分離・精製法として蒸留プロセスが現状主流であるが、現在想定しうる他の技術との比較を表 2.1-1 に示す。

表 2.1-1 分離・精製方法の比較

方式	長所 (○) と短所 (×)	優劣
蒸留	○実績が多い ○連続処理 ×大量にエネルギーを消費する ×共沸点を有する物質同士は分離が不可能 ×熱に弱い物質は分離が困難	×
吸着	○低含水まで脱水可能 ○蒸留より省エネルギー △バッチ処理 ×吸着材が脱水量に比例して増大	△
膜	○連続処理 ○最も省エネルギー △膜の透過性能が高ければ装置がコンパクト ×膜コストが高い	○

省エネルギー効果の高さと連続処理が可能で現状の蒸留プロセスのレトロフィッ

トが可能である点から、膜による分離・精製方法が有用であり、その適用としては、蒸留プロセスの還流ラインに膜分離プロセスを導入する事により、還流量を低減する事が考えられる（図 2.1-1）。

	主な分離対象	耐性			コスト	コメント
		熱	化学	圧力		
多孔体無機膜	脱水 炭化水素 水素、酸素、CO ₂	○	○	○	△	機械的強度が強い 資源の埋蔵量が多い 被毒性に優れている
有機膜	脱水 水素、酸素、CO ₂	×	△	×	○	成形加工が容易 CO ₂ 分離で可塑化 炭化水素分離で劣化
金属膜	水素	△	△	○	×	その他

蒸留操作による分離・精製プロセスは化学・石油関連産業分野の消費エネルギーの約40%を占める。

○石油化学製品の脱水用分離膜としては**多孔体無機膜が有望**である。

○しかし、①緻密な大面積(大量処理)膜を製造できない、②低い分離性能(膜透過速度が遅い、目的成分の純度が不十分)などの課題がある

新技術（分離膜導入）

■既設蒸留塔のレトロフィットによる省エネ技術

現状（蒸留分離）

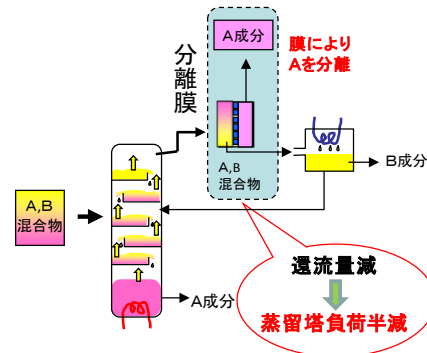
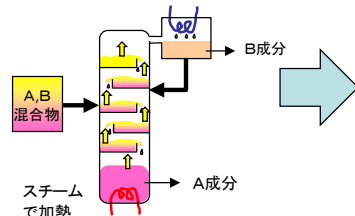


図 2.1-1 膜分離プロセスによる還流量の低減

また、化学産業では多様な製品を扱い、耐熱や耐溶剤、耐酸・アルカリ性が求められる点から、分離膜の中でも、多孔体無機膜が有用である。

2.2 事業の目的及び意義

エネルギー多消費産業である化学産業の競争力強化の為、蒸留プロセスの膜分離による省エネ技術を開発するに当たり、石油化学産業における生産量と膜分離技術適用の難易度をマッピングした（図 2.2-1）。このマップのうち、技術的難易度は高いものの数量が多く、省エネ効果のインパクトが高い「酢酸」の脱水と、石油化学の連産品の出口であり、他の工程への影響が比較的少なく、実環境下での試験の導入が行い易く、実用化への推進の加速が期待できる「イソプロピルアルコール (IPA)」の脱水をターゲットに置いた。

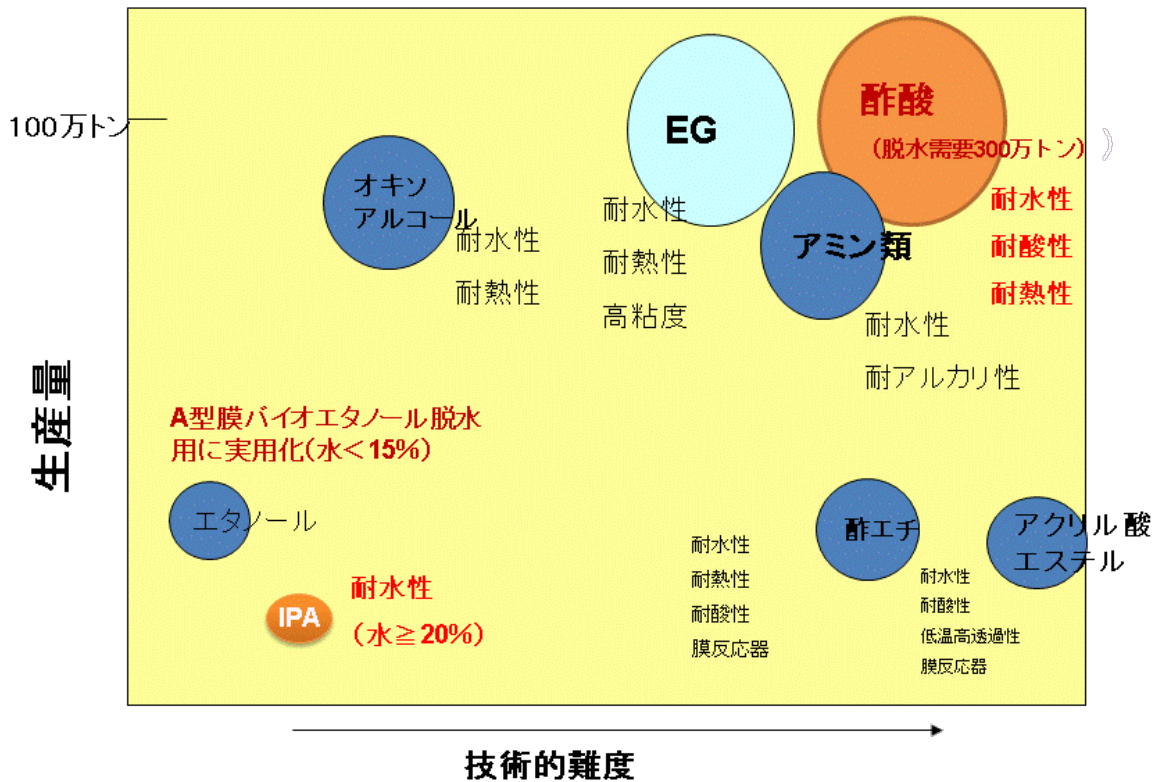


図 2.2-1 開発対象技術の生産量と技術的難易度のマッピング

2.3 事業の位置付け

本プロジェクトは、「グリーン・サステナブルケミカルプロセス基盤技術開発」として、経済産業省が推進する7つの「イノベーションプログラム」の内、『情報通信、ライフサイエンス、環境、エネルギーなどあらゆる分野に対して高度化あるいは不連続な革新（ジャンプアップ）をもたらすナノテクノロジー及び革新的部材技術を確立するとともに、その実用化や市場化を促進することで、我が国産業の国際競争力の維持・強化や解決困難な社会的課題の克服等を可能にすること』を目的とした「ナノテク・部材イノベーションプログラム」（図 2.3-1）の一環として取り組むものである。

また、経済産業省技術戦略マップ（図 2.3-2）では、「革新的省エネ化学分離プロセス」に位置付けられ、2020年頃に市場導入を計画している。

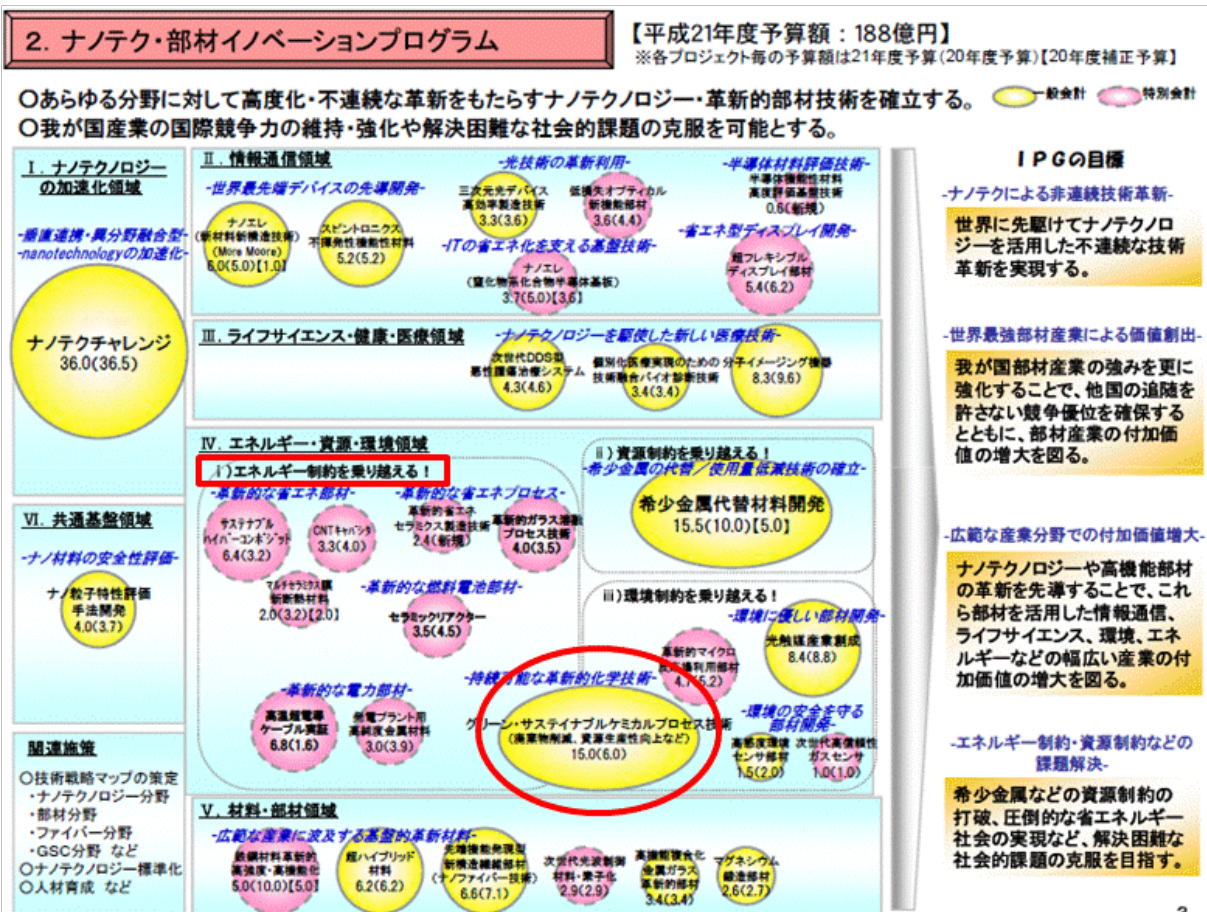
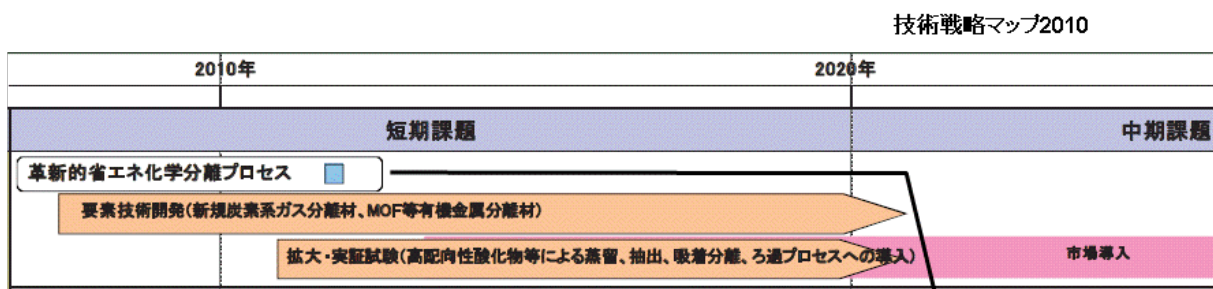


図 2.3-1 ナノテク・部材イノベーションプログラムにおける本プロジェクトの位置付け



技術戦略マップ2010では、GSC分離膜は「革新的省エネ化学分離プロセス」として位置付けられ、短期的課題として要素技術の開発や実証試験を行い、2020年頃に市場導入を計画している

図 2.3-2 技術戦略マップにおける本プロジェクトの位置付け

II. 研究開発マネジメントについて

1. 事業の目標

本研究開発では、耐水性・耐熱性が必要なイソプロピルアルコール／水混合物分離耐水性・耐酸性・耐熱性が必要な酢酸／水混合物分離を対象とし、以下の基盤技術研究開発を行う。

- ③-2-1 分離膜製造基盤技術及び分離膜評価技術の開発
- ③-2-2 分離膜用セラミックス多孔質基材の開発
- ③-2-3 モジュール化技術の開発
- ③-2-4 試作材の実環境評価技術の開発

これらを図に表すと、図 1-1 のようになり、川上から川下に及ぶ幅広い技術開発をターゲットとしている事が分かる。

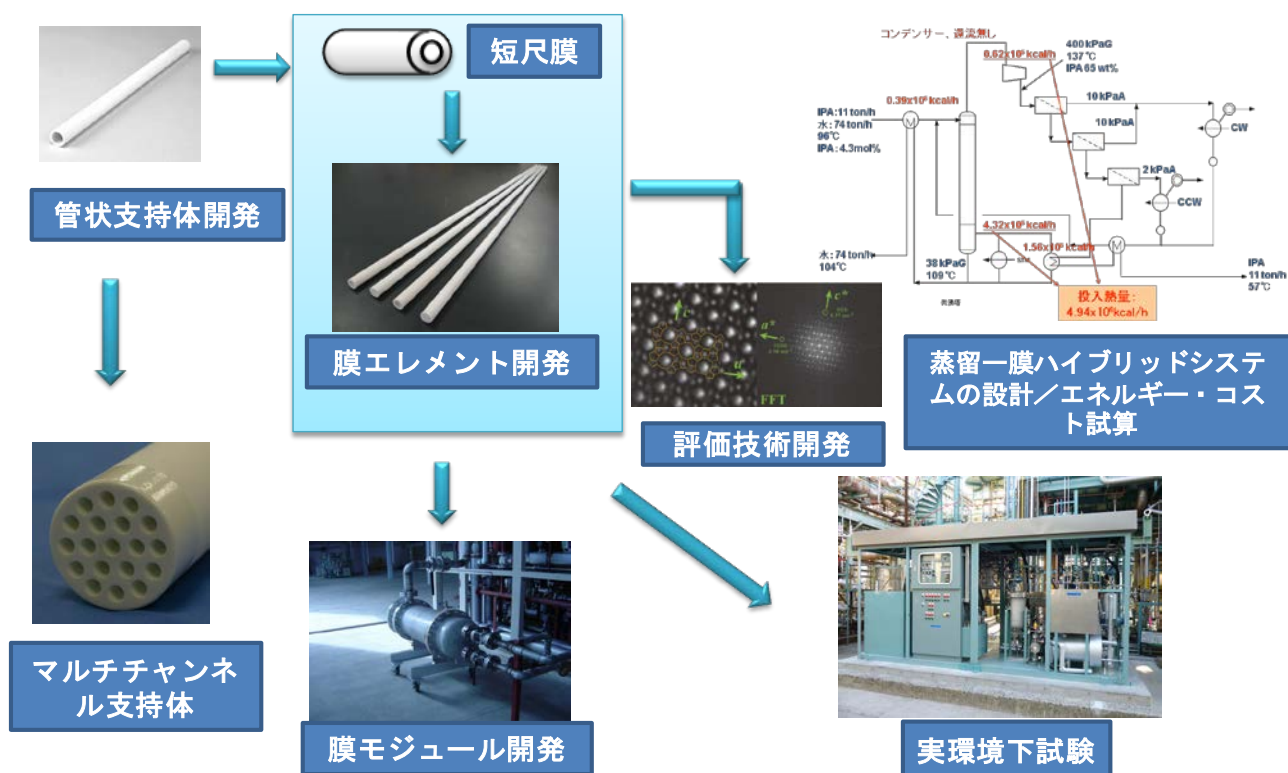


図 1-1 研究開発内容

以下目標値を示す。

③-2-1 分離膜製造基盤技術及び分離膜評価技術の開発

(1) 分離膜製造基盤技術

イソプロピルアルコール脱水用：

中間目標（平成 23 年度末）

現行の市販無機膜の水の透過度が $1 \sim 8 \times 10^{-9} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ であるのに対し、同透過度が $8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、分離係数 100 以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

最終目標（平成 25 年度末）

水透過度が 2×10^{-7} mol/(m² s Pa)、分離係数 200 以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

また併せて、研究開発項目③-2-2 で開発される多チャンネル型管内壁の内部表面上に規則性ナノ多孔体薄膜を製膜することにより分離膜を製造する技術を開発する。

酢酸脱水用：

中間目標（平成 23 年度末）

水透過度 8×10^{-8} mol/(m² s Pa)、水と酢酸の分離係数が 100 以上であり、耐酸性を有する分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

最終目標（平成 25 年度末）

水透過度 2×10^{-7} mol/(m² s Pa)、水と酢酸の分離係数が 200 以上であり、耐酸性を有する分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

(2)分離膜評価技術

中間目標（平成 23 年度末）

- ・膜組織と分離特性の関係及び膜組織と合成条件の関係を明らかにする。
- ・開発材の支援を可能とする評価法を確立する。
- ・分離特性を支配する構造欠陥を評価するための評価法を確立する。

最終目標（平成 25 年度末）

- ・評価技術を高度化し、より微細な構造解析を可能とする技術を確立する。
- ・実環境評価によって試作材に関する技術課題を抽出し、それらを解決するための指針を示す。

③-2-2 分離膜用セラミックス多孔質基材の開発

(1)セラミックス多孔質基材の開発

中間目標（平成 23 年度末）

- ・水熱法等のケミカルプロセスによる分離膜製膜技術及びイソプロピルアルコール及び酢酸の脱水プロセス条件下で大幅な強度劣化の生じない多孔質材料を開発する。
- ・目標分離性能を実現する分離膜を担持可能な細孔径、蒸気透過性、表面平滑性、耐化学特性を有する基材を開発する。

最終目標（平成 25 年度末）

- ・イソプロピルアルコール及び酢酸の脱水分離膜として長期使用した際に、大幅な強度劣化が生じない多孔質材料を開発する。

(2)多チャンネル型セラミックス多孔質基材の開発

中間目標（平成 23 年度末）

- ・内管表面構造を制御する製造技術を開発する。
- ・多チャンネル型基材 長さ 1m（管状 外径 30mm）当たり 0.2 m² の膜面積を実現する。

最終目標（平成 25 年度末）

- ・種結晶が均一に付着しやすい内管表面構造を有する多チャンネル型基材の製造技術を開発する。
- ・多チャンネル型基材 長さ 1m (管状 外径 30mm) 当たり 0.3m² の膜面積を実現する。

③-2-3 モジュール化技術の開発

(1)管状基材を用いたモジュール化技術

中間目標 (平成 23 年度末)

マルチエレメントモジュールを想定し、モジュール化した際に、研究開発項目③-2-1、③-2-2 で開発する分離膜性能 (透過度、分離係数) を最大限に引き出すためのマルチエレメント格納容器の設計をし、その構造実現に必要な要素技術を見極める。

最終目標 (平成 25 年度末)

研究開発項目③-2-1 で開発する分離膜特性 (透過度、分離係数) の 60% 以上を有するモジュール製造のための基盤技術を確立する。

(2)多チャンネル型基材を用いたモジュール化技術

中間目標 (平成 23 年度末)

使用条件に耐えるシール材料を選定する。

最終目標 (平成 25 年度末)

管状型分離膜と同等のシール性能を確認する。

(3)膜分離解析モデル・シミュレーターの開発

中間目標 (平成 23 年度末)

- ・分離膜の簡易的な 1 次元モデル・シミュレーターを開発する。
- ・膜モジュールシミュレーター開発のベースとなる 3 次元解析用モデルを開発する。

最終目標 (平成 25 年度末)

- ・膜モジュールの設計手法を開発し、設計ツールを開発する。
- ・管状型膜モジュールシミュレーター及び多チャンネル型膜モジュールシミュレーターを開発する。

③-2-4 試作材の実環境評価技術の開発

(1)実環境評価検討

中間目標 (平成 23 年度末)

- ・開発する分離膜モジュールの性能を十分に引き出せるサイズを確定し、配置場所流体の流路方向、気体状態を維持するための効率的な保温、液体発生時の対策等を考慮し、モジュールの製造とリンクさせた実環境試験フローを設計する。

最終目標 (平成 25 年度末)

- ・200 時間連続運転によるモジュールの耐用性能評価を可能とするシステムを開発し、実用化のための技術課題を抽出する。
- ・プロセスシミュレーションにより、膜分離システムを組み込んだ分離プロセスを提案する。

(2)プロセスシミュレーターの開発

中間目標（平成 23 年度末）

- ・既存の蒸留システムに分離膜モジュールを組み合わせた Hybrid なプロセスシステムを対象としたプロセスシミュレーターを開発する。

最終目標（平成 25 年度末）

- ・既存の蒸留システムとのエネルギー効率、コストの比較を容易に行えるようなシステムを開発する。
- ・プロセスシミュレーターを用いて、イソプロピルアルコール系を対象として最適な高効率・低コスト分離プロセスを設計する。

なお、本研究開発終了後、実用化技術として、コスト低減、早期の市場導入に対して大きな寄与が期待できる技術レベルを確立すること。

【目標設定の根拠】

現状、A 型ゼオライト膜で実用化されているレベルの水透過度を目標値として設定した（図 1-2）。

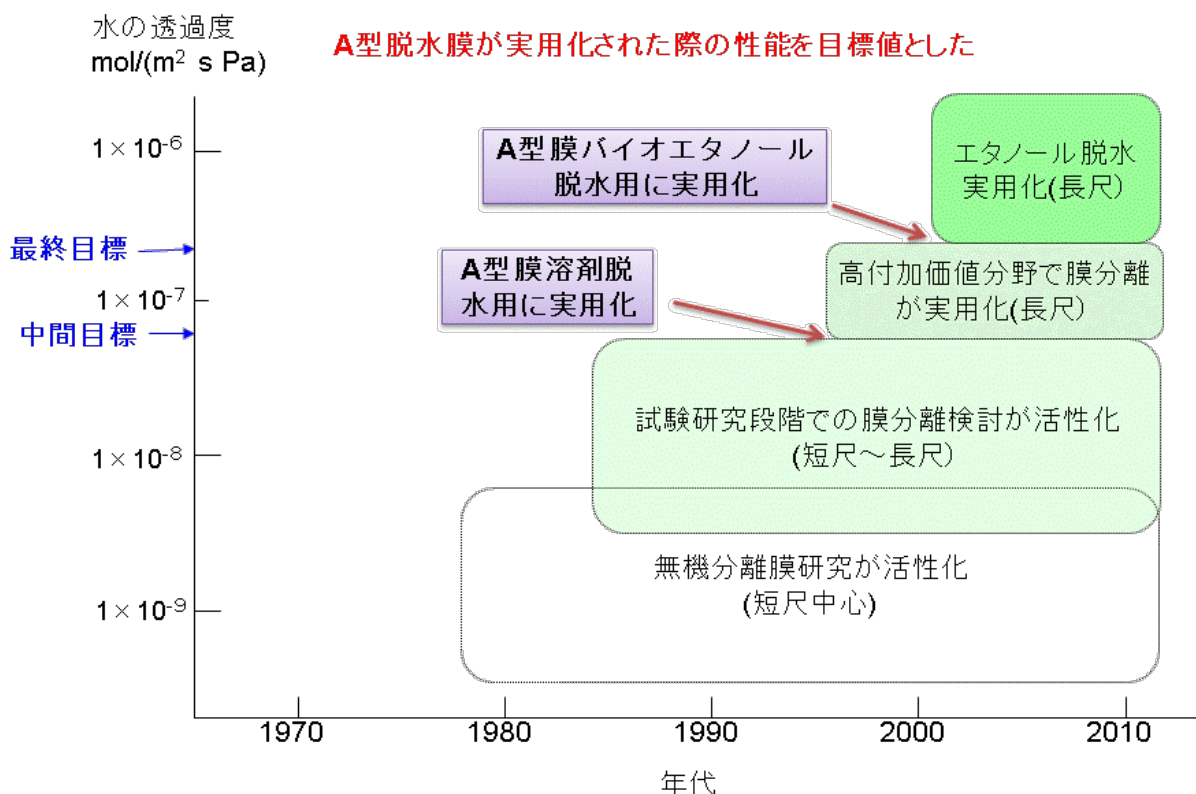


図 1-2 中間目標と最終目標設定の背景

2. 事業の計画内容

2.1 研究開発の内容及び全体スケジュールと予算

2.1.1 研究開発の内容

以下、研究開発の具体的内容を記載する。

③-2-1 分離膜製造基盤技術及び分離膜評価技術の開発

(1)分離膜製造基盤技術の開発

- ・産業界において実用化ニーズの高いイソプロピルアルコール脱水用分離膜を開発する。併せて、工業的ニーズの高い酢酸脱水用分離膜を開発する。
- ・モルデナイト（MOR型）、ZSM-5（MFI型）、Y型（FAU型）などの各種規則性ナノ多孔体膜合成条件を把握する。
- ・水熱反応の条件（反応温度、圧力、原料組成、濃度等）と規則性ナノ多孔体膜の構造及び化学組成の関係を系統的に調べるとともに、膜の分離能を評価し、両者を比較検討して膜組織を制御するための要因を明らかにする。
- ・構造欠陥の無い分離膜の合成方法を確立する。
- ・工業需要を満たすため、製造設備の制御因子（反応器の形状、加熱・加圧方法、結晶母液供給方法等）について明らかにする。

(2)分離膜評価技術の開発

- ・分離特性を支配する構造要因を明らかにする手法を開発する。
- ・複雑な膜形状を有する分離膜の構造解析を支援するため、評価用モデル膜を用いて、分離膜の構造と分離特性の関係を明らかにする。
- ・分離膜の分離・吸着特性評価法を開発し、膜製造プロセスの開発を支援する。

③-2-2 分離膜用セラミックス多孔質基材の開発

(1)セラミックス多孔質基材の開発

研究開発項目③-2-1の目標分離性能を達成するために必要なセラミックス多孔質基材特性（形状精度、表面平滑性、蒸気透過性、最適細孔径、機械的強度、耐化学特性等）を満足する基材を開発する。具体的には、原料の材質、粒子形状及びサイズ等の適正化と基材作製技術（成形、乾燥、焼成）等の改良により、高性能なセラミックス多孔質基材を開発する。

(2)多チャンネル型セラミックス多孔質基材の開発

膜を集積化した構造を持つ多チャンネル型大面積基材を作製するための押出成形、乾燥、焼成技術を開発する。安定した基材品質を維持する作製プロセスと評価技術を開発する。多チャンネル型基材においては内管被覆となるので、内管被覆がしやすい(種結晶が付きやすい)内管表面の構造を具備する多チャンネル型基材を開発する。

③-2-3 モジュール化技術の開発

(1)管状基材を用いたモジュール化技術

研究開発項目③-2-1、③-2-2で開発された分離膜部材を用い、接合部の熱的・化学的・物理的安定性を保持しつつ管状基材を複数本束ねたマルチエレメントの格納形状を決

定し、その有効利用率を最大にする格納容器設計をする。

(2)多チャンネル型基材を用いたモジュール化技術

多チャンネル型基材を格納容器に接続できるよう、使用条件に耐えるシール材料の選定及びその塗布方法を開発する。

(3)膜分離解析モデル・シミュレーターの開発

膜のモジュール化技術を支援するための膜分離解析シミュレーターの開発のため、規則性ナノ多孔体分離膜の分離膜特性（透過度、分離係数）を定量的に表現するための数学モデルの導出、分離膜特性の透過分離挙動の解析シミュレーターの開発、膜モジュールシミュレーターの開発、膜モジュール設計手法と設計ツール等の開発を行う。

③-2-4 試作材の実環境評価技術の開発

(1)実環境評価検討

- ・分離膜モジュールを、実稼動しているイソプロピルアルコール製造プラントの蒸留塔に付設し、イソプロピルアルコールと水の混合実流体で分離試験をし、実用化技術の確立に向けての課題を抽出する。その際、分離流体の組成、単位面積あたりの処理量、モジュールの差圧等の実用化技術の開発に必要なデータを集める。
- ・連続運転試験に必要な監視・データ記録システムを構築し、上述のデータを収集する。
- ・得られたデータを基に、プロセスシミュレーションを用いて分離プロセスを設計する。

(2)プロセスシミュレーターの開発

- ・既存の蒸留システムに分離膜モジュールを組み合わせたHybridなプロセスシステムを対象とし、エネルギー効率や機器サイズを検討可能なプロセスシミュレーターを開発する。
- ・開発したプロセスシミュレーターを用いて、開発目標とする分離膜を想定した高効率・低コスト分離プロセスを設計する。
- ・既存の蒸留システムのプロセスフローに対して、分離膜モジュールを導入した場合のプロセスフローを想定し、ケーススタディーにより、分離膜モジュールを組み合わせた場合のプロセスシステムの最適化や、既存の蒸留プロセスと比較した場合の省エネ化、低コスト化を定量的に評価する。
- ・上記検討結果を適宜膜開発にフィードバックし、分離膜製造基盤技術の最適化を図る。

2.1.2 全体スケジュールと予算

表2.1.2-1に全体スケジュールと予算を示す。

表2.1.2-1 全体スケジュール及び予算

単位:百万円

研究開発項目	21年度	22年度	23年度	24年度	25年度	合計
①分離膜製造基盤技術および分離膜評価技術の開発(委託)	膜の合成および構造評価設備(早稲田大学)を導入し、共同研究実施場所において研究を開始。IPA脱水用膜の製造装置・透過試験(短尺・長尺)を購入し、工業化検討開始。微細構造解析用試料作成の検討と設備導入。	膜のラポレベルでの透過性能評価とともに、実使用条件下試験を想定したモジュールの開発と、そのための設備導入	膜の透過性能の定量化に基づくモジュール設計・試作、それにもなう試験設備導入(一部設備改造) 中間目標値達成に向けた膜製造技術の開発	実使用条件下での試験設備設計・導入	最終目標値を目指した透過分離性能の改良	
②分離膜用セラミックス多孔質基材の開発(委託)	基材の物性評価を粘弾性評価装置等を導入して開始	基材の高温機械特性、耐化学特性を評価、設備導入	管型基材製造技術の開発・製作および最適化	実環境下試験用基材の開発・製作、多チャンネル型基材の開発		
③モジュール化技術の開発(委託)		設計手法の開発、シール技術の開発		多チャンネル型基材の設計・シール技術開発		
④試作材の実環境評価技術の開発(委託)				工業プラント改造、実使用条件下での試験設備導入・試験実施		
予算 (本予算/加速)	371 (266/105)	276 (120/156)	327 (227/100)	209 (209/0)	160 (160/0)	1343 (982/361)

※研究開発項目間で研究内容が連関しているため、研究開発項目別の予算は表現できない

2.2 研究開発の実施体制

本研究開発は、NEDOが、単独ないし複数の原則、本邦の企業、研究組合、公益法人等の研究機関（原則、国内に研究開発拠点を有していること。ただし、国外企業の特別な研究開発能力、研究施設等の活用あるいは国際標準獲得の観点からの国外企業との連携が必要な場合はこの限りではない。）から公募によって研究開発実施者を選定し実施した。

共同研究開発に参加する各研究開発グループの有する研究開発ポテンシャルの最大限の活用により効率的な研究開発の推進を図る観点から、研究体にはNEDOが委託先決定後に指名するプロジェクトリーダー（研究開発責任者）早稲田大学 理工学術院 教授 松方正彦を置き、その下に研究者を可能な限り結集して効果的な研究開発を実施した。図2.2-1にプロジェクトの実施体制を示す。



図2.2-1 プロジェクトの実施体制

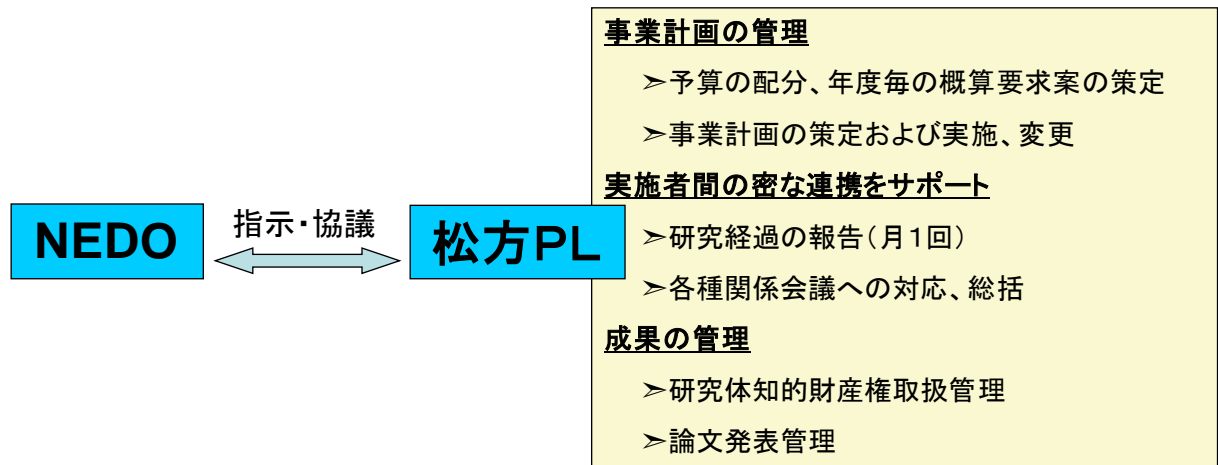
2.3 研究の運営管理

研究開発全体の管理・執行に決定権を有する NEDO は、経済産業省及びプロジェクトリーダーと密接な関係を維持しつつ、本プログラムの目的、及び目標に照らして適切な運営管理を実施した。また、必要に応じて、外部有識者の意見を運営管理に反映させた。

・プロジェクトリーダー

NEDO が実施・管理を行う当該プロジェクトの、より効率的な開発の推進を図るため、研究開発の現場において指示、指導、調整の任にあたり、研究開発計画原案の策定、研究成果のとりまとめ等の役割をプロジェクトリーダー（PL）として早稲田大学理工学術院 教授 松方 正彦のもと、本プロジェクトを推進した。

PL の役割を図 2.3-1 に示す。



実施者が多く、実用化に近い事もあり、要素技術間の意思の疎通が重要
PLが積極的に実施者とコンタクトを取り、コミュニケーションの潤滑剤となっている。

図 2.3-1 プロジェクトリーダー (PL) の役割

・技術推進委員会

技術推進委員会は平成22年度に開催され、その開催内容を下記に示した。

第一回技術推進委員会

- ・評価の実施時期
平成22年11月4日
- ・評価手法
外部有識者による評価
- ・評価事務局
NEDO 電子・材料・ナノテクノロジー部
- ・評価項目・基準
評価項目を以下に示す。
 - (1)研究開発マネジメント
 - (2)研究開発成果
 - (3)実用化の見通し

表 2.3-1 技術推進委員会外部有識者委員

	氏名（敬称略）	所属
委員長	中尾 真一	工学院大学 工学部 環境エネルギー化学科 教授
委員	五十嵐 哲	工学院大学 工学部 応用化学科 教授
委員	戸井田 康宏	JX ホールディングス株式会社 企画2部 技術戦略グループ担当マネージャー
委員	原谷 賢治	独立行政法人 産業技術総合研究所 環境科学技術研究部門 招聘研究員

（敬称略・順不同）

・研究連携会議

共通基盤技術開発を担当する実施者が研究開発進捗状況の報告会として、原則1回／月の頻度で開催。進捗状況、問題点把握、対応策検討のためNEDOも出席した。当該プロジェクト終了（平成26年2月）までに44回の会議を開催した。

・外部有識者会議

研究開発状況に対して、3名の外部有識者から、指導・助言を受ける会議を2回／年程度の頻度で開催。研究内容や計画の見直しに反映し、NEDOも出席した。当該プロジェクト終了（平成26年2月）までに9回の会議を開催した。

図2.3-2に会議・委員会の開催実績を示す。

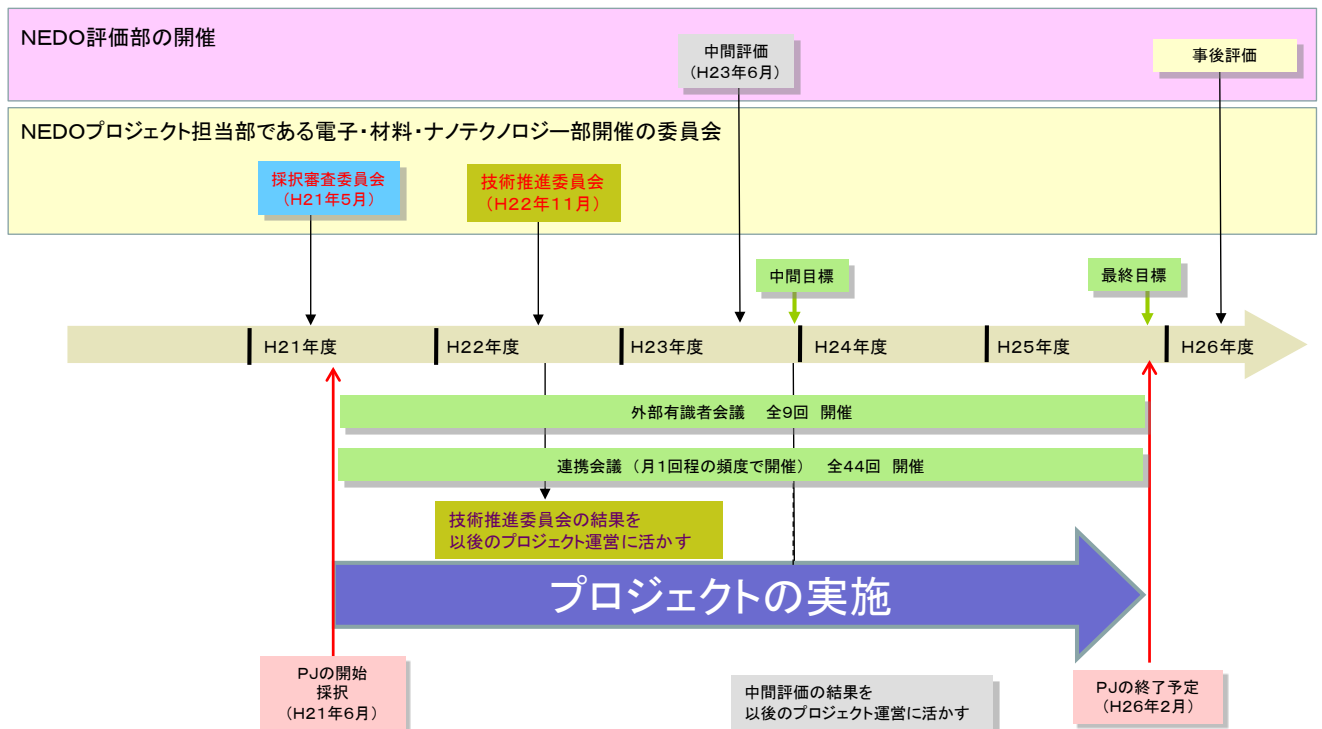


図2.3-2 会議・委員会の開催実績

2.4 研究開発成果の実用化・事業化に向けたマネジメントの妥当性

・実用化・事業化に向けたロードマップ

実用化・事業化に向け、本プロジェクトを含めたロードマップを作成し、マイルストーンを設定した。 図2.4-1にロードマップを示す。

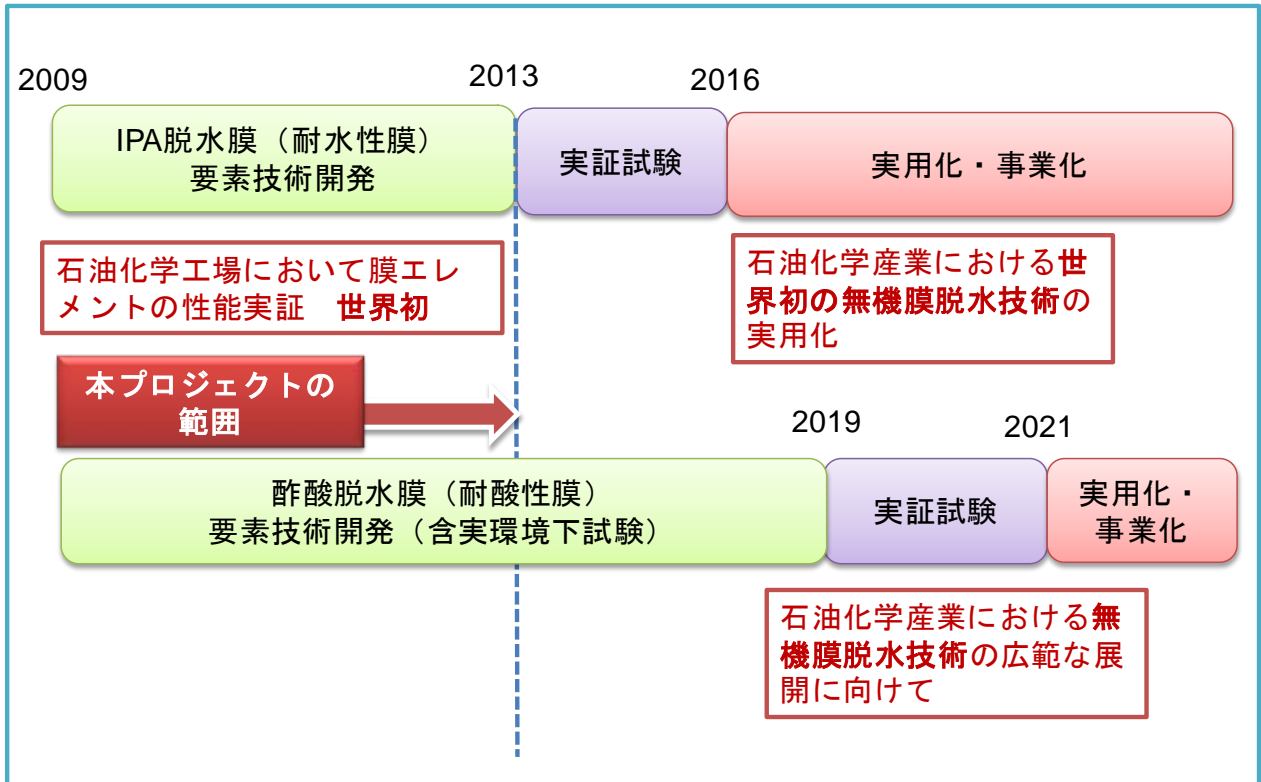


図2.4-1 ロードマップ

・知財マネジメント

知財マネジメントに関しては、実施者間で覚書を交わし、ノウハウ及び知財の帰属・管理について定めた（図2.4-2）。

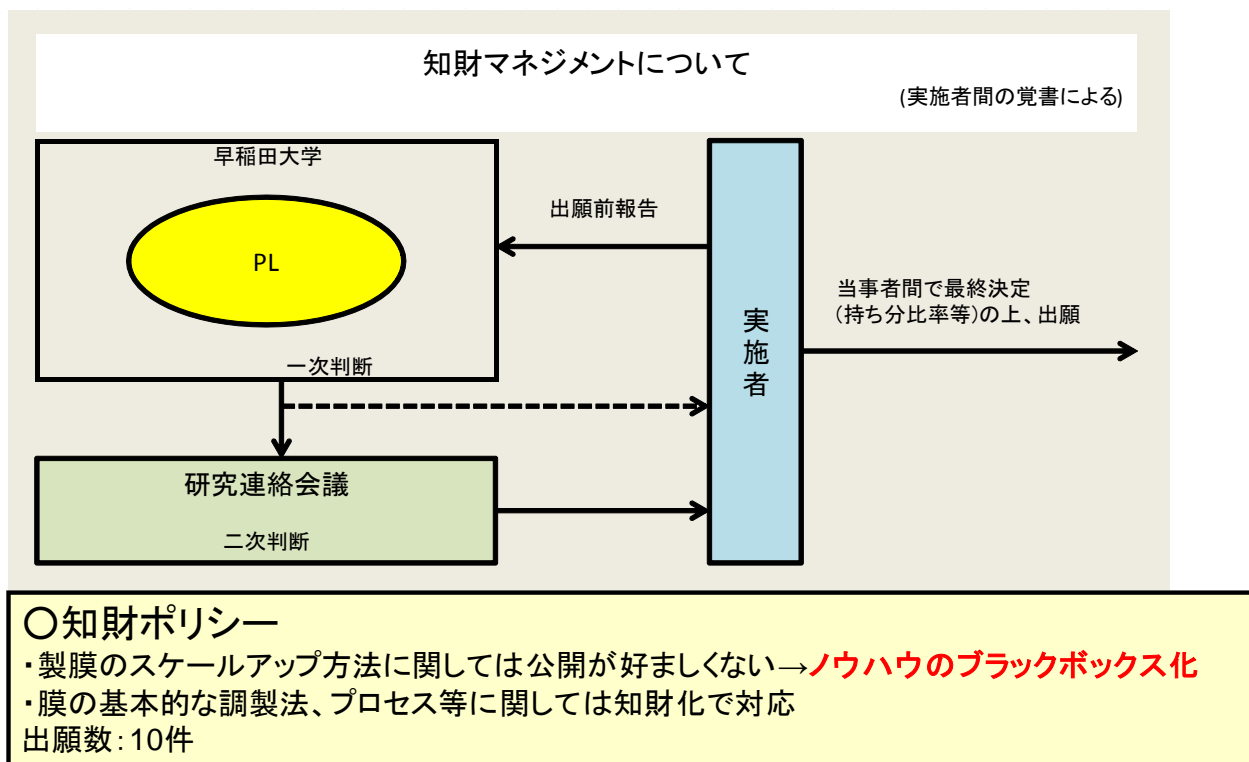


図2.4-2 知財マネジメント

特に、製膜のスケールアップ方法に関しては、知財化して公開するよりも、ノウハウとしてブラックボックス化する事とした。

2014年3月時点で、出願10件となっている。

3. 情勢変化への対応

【目標値の上方変更】

本プロジェクトの研究開発を進めた結果、酢酸脱水の短尺膜の検討において、中間目標を超える水透過度と分離係数を示す膜が得られた。その為、プロジェクト途中で、酢酸脱水膜の中間目標と最終目標を上方修正し、「製膜できる技術の開発」から、より実用化を目指した「分離膜を工業的に製造できる技術の開発」に変更した(表3-1)。

表3-1 酢酸脱水膜の目標上方修正

市場規模が大きい**酢酸脱水膜**の短尺膜検討において、
 中間目標を超える水透過度と分離係数の膜が得られ(H21年度後期)、
 さらに、分離係数について最終目標値を格段に超える膜が得られた(H22年度前期)。

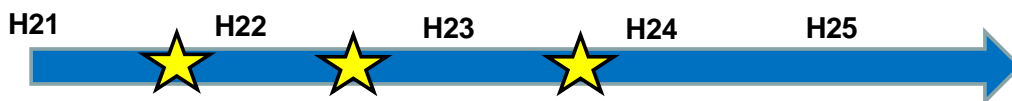
対象	項目	中間(H23年度)	最終(H25年度)
IPA脱水	水透過度	$8 \times 10^{-8} \text{mol/m}^2\text{sPa}$ 以上	$2 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2\text{sPa}$ 以上
	分離係数	100以上	200以上
	膜開発	分離膜を工業的に製造できる技術を開発 (長尺膜の開発)	分離膜を工業的に製造できる技術を開発 (長尺膜の開発)
酢酸脱水	水透過度	$8 \times 10^{-8} \text{mol/m}^2\text{sPa}$ 以上	$2 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2\text{sPa}$ 以上
	分離係数	50以上	100以上
	膜開発	製膜できる技術の確立 (短尺膜の開発)	製膜できる技術の確立 (短尺膜の開発)
酢酸脱水 (変更後)	水透過度	$8 \times 10^{-8} \text{mol/m}^2\text{sPa}$ 以上	$2 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2\text{sPa}$ 以上
	分離係数	100以上	200以上
	膜開発	分離膜を工業的に製造できる技術を開発 (長尺膜の開発)	分離膜を工業的に製造できる技術を開発 (長尺膜の開発)

【加速予算】

プロジェクトの運営管理として、進捗状況、技術推進委員会および中間結果の結果をふまえ、目覚ましい技術的成果を上げ、年度内に更なる追加配分を行い、加速的に研究を進捗させることにより、当該技術分野における国際競争上の優位性が確立できることが期待されるテーマに関して、研究加速財源の配分を行った。

表3-2 研究加速財源の配分

平成21年度、22年度、23年度の3度にわたり研究開発加速資金を投入。実用化へ向けた更なる性能向上、長尺膜への早期技術移転を後押し



時期	H21. 12	H22. 8	H23. 12
成果	IPA、酢酸分離膜(短尺)の合成に成功 中間目標を遥かに超える性能を実現	酢酸がほぼ透過しない分離膜(短尺)の 開発に成功 長尺膜への技術移転が可能となる	IPA分離膜(短尺)において、最終目標 を超える水透過度と分離係数を実現
加速 内容	○短尺膜の性能向上研究を加速 ・性能評価連続試験装置 (IPA仕様)の導入 ・膜の高性能化にむけた合理的 製膜手法の確立 ○長尺膜への技術移転の促進 ・長尺膜合成、製造用装置(IPA 仕様)の前倒し導入 ・長尺膜の性能評価手法を早期 確立	○酢酸分離膜における長尺膜の工業的 製造を加速 (当初は短尺膜のみであった) ○IPA同様、酢酸分離膜においても、 長尺膜試験装置、性能評価装置の 早期導入を実現し、技術移転を加速	○長尺膜の安定的な製造方法の確立、 膜の分離性能の向上及び実環境 試験を高度に実施するために、IPA 用長尺膜の最終目標性能を実環境 試験までにクリアすべく加速 ・製膜機構、透過分離機構の解明 ・モジュールの試作、評価
効果	実環境下試験への準備・検討を いち早く実施	酢酸分離膜の実用化時期を 5年程度前倒し	IPA分離膜の実用化時期を 2年程度前倒し

4. 中間評価結果への対応

中間評価分科委員会についての概要は以下のとおりである。

- 委員会名 : 中間評価分科会
- 開催時期 : 平成 23 年 6 月 29 日 (水) 10:00～
- 開催場所 : 主婦会館プラザエフ 7F カトレア
- 評価手法 : 外部有識者による評価
- 評価事務局 : NEDO 評価部
- 評価項目・基準 : 標準的評価項目・基準
 - 1) 事業の位置付け・必要性
 - 2) 研究開発マネジメント
 - 3) 研究開発成果
 - 4) 実用化の見通し
- 評価委員 : 表 4-1 のとおり
- 評価結果 : 表 4-2 のとおり

表 4-1 中間評価分科会評価委員 (敬称略 五十音順、平成 23 年 6 月時点)

	氏 名	所 属 ・ 部 署	役 職
分科会長	浅枝 正司	広島大学	名誉教授
分科会長 代理	草壁 克己	崇城大学 工学部ナノサイエンス学科	教授
委員	秋田 和之	ダイセル化学工業株式会社 生産技術室 プロセス革新センター	主席部員
	大久保 達也	東京大学 大学院工学系研究科 化学システム工学専攻	教授
	黒田 泰重	岡山大学 大学院自然科学研究科 (理学系)	教授
	船津 公人	東京大学 大学院工学系研究科 化学システム工学専攻	教授
	松広 格	出光興産株式会社 生産技術センター	センター長

表 4-2 中間評価結果一覧

・事業の位置付け・必要性	2.9
・研究開発マネジメント	2.6
・研究開発成果	2.1
・実用化の見通し	2.7

中間評価では、「概ね現行通り実施して良い」との評価を頂いたが、さらなる性能の改善、研究開発の加速のためには、分離のメカニズムを詳細に検討する必要があるとの指摘があった。

表 4-3 に主な指摘事項と対処方針を記す。

表 4-3 中間評価結果一覧

	主な指摘事項	対応
1	膜の耐水性は重要なファクターであるので、 適用条件(温度、水組成範囲) についても言及する必要がある。実用化の指標である透過性能の有意な目標値を、実用化時のプロセスを明示した上で、プロジェクト終了時までに表示し、それに至るまでの開発課題と取り組みの方向性を示して欲しい。	経済性のある膜分離プロセスの創出に向けて、最終年度までに詳細なプロセスシミュレーションを実施し、実用化時に必要とされる膜性能と適用条件を明確にする。 平成24年度の実施計画書へ反映し、研究開発を推進した。
2	さらなる性能改善、研究開発の加速のためには、 分離のメカニズム を詳細に検討すべき。	分離のメカニズムとしては、大学等で一部着手済み。平成24年度以降は大学等で更に研究を進め、性能改善に対する指針を得る。
3	多チャンネル基材開発では、内孔表面特性制御、内孔成膜法などの課題とともに確実な成果を出して欲しい。	確実に成果を上げるべく、単管型基材の開発において得られた表面特性制御技術を利用して研究を実施する。
4	モジュール内で混合蒸気の濃縮に伴って凝縮が起こる場合があるため、膜による 分離濃縮現象の詳細を検討 し、これを加味する必要がある。	膜による分離濃縮については、短尺スケール膜を中心に研究を行い、最終的には多段式モジュールでのシミュレーションと実験で評価した。

5. 評価に関する事項

NEDOは、技術的及び政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義並びに将来の産業への波及効果等について、研究開発テーマごとに中間評価を事業開始3年目に、事後評価を終了年度の次年度にそれぞれ外部有識者により実施する。なお、評価の時期については、当該研究開発に係る技術動向、政策動向や当該研究開発の進捗状況等に応じて、前倒しする等、適宜見直すものとする。

Ⅲ. 研究開発成果について

1. 研究開発全体の成果

本プロジェクトでは、イソプロピルアルコール（IPA）製造プロセスの大規模省エネルギー化を狙って、膜開発から実環境下における開発膜の性能試験に至るまでの IPA 脱水用膜分離技術の基盤を創出すること、および石油化学製品として需要の大きい酢酸の脱水技術の大規模省エネルギー化に資する耐酸性膜の開発することを目的に 5 社、1 一般財団法人、6 大学による共同プロジェクトを実施した。

IPA 脱水用膜分離技術の基盤創出にあたっては、IPA 脱水膜プロセスの実用化に必要な要素技術である高含水水蒸気に対応可能な耐水性を有する分離膜エレメントの開発（支持体上にゼオライト膜を製膜し、モジュール棺体への接続器具を取り付けたもの）、分離膜モジュールの開発、シール技術の開発、膜評価技術の開発、蒸留—膜ハイブリッドプロセスの設計とそれを用いた省エネルギー・コスト計算をコンカレントに実施することで効率的に開発を進めた。平成 24-25 年度には、JX 日鉱日石エネルギー（株）川崎製造所にある IPA 製造プラント（年産 8 万トン、わが国最大の IPA 製造プラント）において実液を利用した膜の実環境下における性能試験を実施した。また並行して将来の大規模工業化を想定して、膜面積の大きく取れるマルチチャンネル膜の基盤技術開発も実施した。

各要素技術に関する研究計画は概ね順調に進捗し、すべて目標を達成することができた。Y 型、SSZ-13 といった複数種類のゼオライトを材料とした分離膜の開発を進め、透過分離目標性能を大きく超える性能を発揮する 1m 規模の IPA 脱水用管状膜の工業的製造法を確立した。また、高度な電子顕微鏡観察技術、非破壊の膜の吸着性能を評価する技術を開発することに成功し、これによって構造解析技術が著しく進展した。これら評価技術は将来の工業化に当たって、その評価技術の基盤となるものである。プロセス検討の結果からは、IPA 脱水部分において従来の蒸留プロセスと比較して、蒸留と膜のハイブリッドプロセスでは 50%を超える大規模な省エネルギーが可能となること、および、その結果、グラスルーツでプラントを建設する場合には、ペイアウトタイムが 1 年を切ることも十分に可能であることが示された。

平成 24-25 年度に実施した実環境下試験は、世界初の石油化学工場内での実液を用いた無機膜の性能試験となった。本研究で開発した膜エレメントは、実環境下試験においても当初計画した透過分離性能を上回る性能を発揮しつつ、経過した 200 時間の運転を無事に終了した。以上のことから、無機分離膜を用いた新規 IPA 脱水プロセスの実用化に必要な要素技術を確立できた。今後は、実用化を目指して、より精緻な新規プロセス設計とエネルギー・コスト試算を実施するとともに、パイロット試験までを引き続き JX 日鉱日石エネルギー（株）川崎製造所において実施する計画である。

また、第 2 の柱として石油化学製品として需要の大きい酢酸の脱水技術の大規模省エネルギー化に資する耐酸性膜の開発も実施した。酢酸脱水膜に関しては、短尺レベルでは酢酸の透過が全く見られない優れた脱水膜（モルデナイト膜）を発見することができた。そこで、前倒しでの実用化（2020 年頃）を目指して、当初の実実施計画を変更し、この膜の工業的製造方法の確立までを本プロジェクトの最終目的とするべく目標値を上方修正した。酢酸分離膜についても、1m 規模の工業用管状分離膜の製造技術を確立することができた。今後は、実用化を目指し、IPA 同様に開発膜の実環境下試験を実施すべく検討している。

③-2-1 分離膜製造基盤技術及び分離膜評価技術の開発

中間目標 (平成 23 年度末)	最終目標 (平成 25 年度末)	研究開発成果	達成度
<p>③-2-1(1) <u>イソプロピルアルコール脱水用：</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 現行の市販無機膜の水の透過度が $1 \sim 8 \times 10^{-9} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ であるのに対し、同透過度が $8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$、分離係数 100 以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。 <p><u>酢酸脱水用：</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 水透過度 $8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$、水と酢酸の分離係数が 100 以上であり、耐酸性を有する分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。 	<p><u>イソプロピルアルコール脱水用：</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 水透過度が $2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$、分離係数 200 以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。 <p><u>酢酸脱水用：</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 水透過度が $2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$、水と酢酸の分離係数が 200 以上であり、耐酸性を有する分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。 	<p>早稲田大学 <u>IPA脱水用：</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 水透過度：$7.63 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$、分離係数 3000 (100°C、水/IPA = 45/55 kPa) <p><u>酢酸脱水用：</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 水透過度：$1.50 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$、分離係数 > 20,000 (125°C、酢酸/水=10 kPa/10 kPa) <p>芝浦工業大学</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 「高温 CVD に用いる反応種の選定」：PrTMOS がシリカ源として有効であることを見いだした。 ・ 「蒸着条件の最適化」：CVD 処理と 500°C 熱分解を行うことで、水選択性が 100 となった。 ・ 「CVD 前後の透過比較による透過機構検討」：粒界の影響をガス透過試験とパーペーレーションの両者から評価できることを明らかにした。 ・ 「最適膜構造の提案」 	<p>早稲田大学 <u>IPA脱水用：</u></p> <p>○</p> <p><u>酢酸脱水用：</u></p> <p>○</p> <p>芝浦工業大学</p> <p>○：この項目は、目標に達した。</p> <p>○：膜性能としては十分である。</p> <p>○：新規項目も追加し、目標を達成した。</p>

		<p>選択性を示す粒界サイズを 0.9 nm 以下と具体的にし、水透過流束向上にはゼオライトの結晶性が重要であると結論した。</p> <p><u>大阪大学</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・新規な親水性ゼオライト分離膜の探索 <p><シリコリン酸アルミ系ゼオライト膜></p> <p>①合成法の確立 種結晶塗布法における種結晶の役割、膜形成メカニズムを解明することができた。その知見を用いて、新しい迅速溶解種結晶を開発し、膜合成の迅速化が可能であることがわかった。</p> <p>②透過分離性能 水/IPAの分離係数 1,000 以上、透過度 $10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と優れた分離性能を有するSAPO-34膜を合成することができた (短尺 3 cm)。</p> <p><層状ゼオライト MCM-22 膜></p> <p>①合成法の開発 MCM-22 結晶および MCM-22 を層剥離した MCM-22(D)結晶を</p>	<p>○：具体的な構造を明らかにし、目標を達成した。</p> <p><u>大阪大学</u></p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p>
--	--	--	--

		<p>種結晶とした MCM-22 膜の調製法 を開発した。</p> <p>②水/酢酸の蒸気透過分 離 分離係数 75 以上の膜 を作成した。しかし、 透過度については、 $10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$と あまり小さくなく、 製膜手法の改善が必 要である。</p> <p><u>宇都宮大学</u> ・テーパー・シール法に よる新たなシール技術 の開発を行うために金 属製支持体を採用し て、“逆さ吊り法”によ って均質な膜形成が見 込めることを明らかに した。</p> <p>IPA 連続濃縮法とし て、膜性能の異なる 分離膜を用いる 2 段 階法を提案して、濃 縮時間を短縮できる ことを実証した。</p> <p><u>山口大学</u> IPA脱水用： ・ FAU(Y) 膜 : 水 /IPA(10/90wt%)105°C で透過度 2.7×10^{-6} mol/(m² s Pa)、分離係 数 830。 ZSM-5 膜 : 水/IPA (10/90 wt%)105°C で</p>	<p>△</p> <p><u>宇都宮大学</u> ○</p> <p><u>山口大学</u> ○</p>
--	--	--	---

		<p>透過度 1.5×10^{-6} mol/(m² s Pa)、分離係数 2700。</p> <p><u>酢酸脱水用：</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・MOR膜：水/酢酸(50/50 wt%)75℃で透過度 $2.5/50^{-6}$ mol/(m² s Pa)、分離係数∞。 <p><u>三菱化学株式会社</u></p> <p><u>IPA脱水用：</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・高シリカチャバサイト型ゼオライト膜にて、水透過度 $1.5-2.0 \times 10^{-6}$ mol/(m²・s・Pa)、分離係数 10000 以上の工業的に利用可能な 1m長の膜を再現性よく合成した。 <p><u>酢酸脱水用：</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・高シリカチャバサイト型ゼオライト膜にて、水透過度 4.0×10^{-6} mol/(m²・s・Pa)、分離係数 5,000 の工業的に利用可能な 1m長の膜を合成した。 <p><u>日立造船株式会社</u></p> <p>①高含水 IPA 脱水用 FAU(Y)型および MFI (ZSM-5)型で最終目標を達成。 膜分離条件： IPA/水 = 80/20、130℃</p>	<p>○</p> <p><u>三菱化学株式会社</u></p> <p><u>IPA脱水用：</u> ◎</p> <p>酢酸：○</p> <p><u>日立造船株式会社</u></p> <p>IPA：◎</p>
--	--	--	---

		<p>VP-mode</p> <ul style="list-style-type: none"> ●FAU(Y)型 長尺:1m レベル ・水透過度：2.5×10^{-6} mol/($m^2 \cdot s \cdot Pa$) ・分離係数：4,000 ●MFI(ZSM-5)型 長尺:1m レベル ・水透過度：$3.5 \sim 4.5 \times 10^{-7}$ mol/($m^2 \cdot s \cdot Pa$) ・分離係数：550～2400 <p>②酢酸脱水用</p> <ul style="list-style-type: none"> ・MOR 型で最終目標を達成。 膜分離条件： 酢酸/水 = 80/20、 130°CVP-mode ●MOR 型 長尺:1m レベル ・水透過度：$3.7 \sim 4.8 \times 10^{-7}$ mol/($m^2 \cdot s \cdot Pa$) ・分離係数：634～976 	<p>酢酸：◎</p>
<p>③-2-1 (1)-2 多チャンネル型膜部材の開発</p>		<p>三菱化学</p> <ul style="list-style-type: none"> ・多チャンネル型基材の内壁への製膜の要素技術開発を行い、内径 7mmの管状支持体内壁に水の透過度 3.8×10^{-6} mol/($m^2 \cdot s \cdot Pa$)、IPAの透過度 3.6×10^{-9} mol/($m^2 \cdot s \cdot Pa$)、分離係数 1100 の高シリカチャバサイト膜を製膜した。 	<p>三菱化学 ○</p>

<p>③-2-1 (2)分離膜評価技術の開発</p> <ul style="list-style-type: none"> TEM法を用いて、サブナノオーダー分解能での微構造解析を可能とする 試料形状によらず品質の高いTEM観察用薄片試料の作製手法を開発する ゼオライト結晶粒界の評価手法を確立する ナノメートルサイズの空間分解能でゼオライト膜の化学組成分析を可能にする 	<ul style="list-style-type: none"> TEM法を用いて、原子オーダーでの微細構造解析法を可能とする 試料形状によらず品質の高いTEM観察用薄片試料の作製手法を開発する。 上記手法を活用して、ゼオライト結晶粒界等に関わる知見を得る ナノメートルサイズの空間分解能でゼオライト膜の化学組成分析を可能にする 	<p>一般財団法人ファインセラミックスセンター</p> <ul style="list-style-type: none"> 骨格構造を構成するSiまたはAlのサイトを直接観察する方法を確立した TEM観察試料作製法としてイオン研磨法、FIB法を用いて円筒試料の高品質試料の作製条件を確立した。また、SEM観察によって、基材表面および基材内部に形成されたゼオライト層の観察を可能とする試料作製法を確立した。 結晶粒界における細孔チャンネルの連続性を定性的に推測する初等的手法を確立した。併せて、高分解能TEM観察法で得られた粒界の写真をもとに、粒界の原子構造を解析する方法を確立した。 TEM-EDS法によって、ナノメートルサイズの空間分解能でSi-Alの空間分布をマッピングする条件を見出した。 	<p>一般財団法人ファインセラミックスセンター</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>○</p> <p>○</p>
---	--	--	---

<p>・ゼオライト結晶薄膜の結晶間空隙の評価法の開発</p>	<p>・ゼオライト膜内における結晶粒界の空間分布を観察する手法を開発する</p> <p>・TEM 観察結果を基に原子オーダーでの微細構造解析を可能とする</p> <p>・ガス分子の透過性のシミュレーションを実施する</p> <p>・上記 TEM 観察法を用いてゼオライト分離膜およびモジュールの微細構造解析を行い、その結果を開発機関にフィードバックしてゼオライト分離膜の研究開発を支援する</p> <p>・ゼオライト膜の粒界評価</p>	<p>・電子線トモグラフィ法および電子線後方散乱回折法を用いて、結晶粒界の空間分布を観察する手法の開発を試みたが、現時点では手法の確立をするには至っていない。</p> <p>・ゼオライト双晶粒界を対照として手法達成を実証した。</p> <p>・計算手法を確立し、本プロジェクトの実施者と共同で透過機構の解明を行った。</p> <p>・本プロジェクト実施者から、13 件の微細構造解析を実施し、開発を支援した。</p> <p><u>早稲田大学</u></p> <p>・ZSM-5 膜を用いて、非破壊で吸着特性および膜の欠陥構造を評価する装置と手法を開発した。これにより膜形成過程を推察することが可能となった。</p>	<p>△</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>◎</p> <p><u>早稲田大学</u></p> <p>◎</p>
--------------------------------	--	---	--

【達成度の凡例】 ◎大幅達成、○達成、△一部未達、×未達

③-2-2 分離膜用セラミックス多孔質基材の製造技術

中間目標 (平成 23 年度末)	最終目標 (平成 25 年度末)	研究開発成果	達成度
<p>③-2-2-(1) セラミックス多孔質基材の開発</p> <ul style="list-style-type: none"> 水熱法等のケミカルプロセスによる分離膜製膜技術及びイソプロピルアルコール及び酢酸の脱水プロセス条件下で大幅な強度劣化の生じない多孔質材料を開発する。 目標分離性能を実現する分離膜を担持可能な細孔径、蒸気透過性、表面平滑性、耐化学特性を有する基材を開発する。 	<ul style="list-style-type: none"> イソプロピルアルコール及び酢酸の脱水分離膜として長期使用した際に、大幅な強度劣化が生じない多孔質材料を開発する。 	<p><u>株式会社ノリタケカンパニーリミテド</u></p> <ul style="list-style-type: none"> 製膜条件下で大幅な強度劣化が生じず、IPA および酢酸の脱水分離膜として長期(1000hr)使用した際に大幅な強度劣化の生じない基材を開発した。 製膜試験、評価結果を受けた基材特性の改良を実施し、基材作製技術を高度化した。 <p><u>名古屋工業大学</u></p> <p>a.多孔基材の熱機械的特性および耐熱衝撃性を評価する技術を確立した。</p> <p>b.多孔基材の製膜環境における耐化学特性評価技術を確立した。</p> <p>c.イソプロピルアルコールおよび酢酸の脱水分離環境での長期安定性の評価手法を確立した。</p>	<p><u>株式会社ノリタケカンパニーリミテド</u></p> <p>◎</p> <p><u>名古屋工業大学</u></p> <p>a.○</p> <p>b.○</p> <p>c.○</p>

<p>③-2-2-(2) 多チャンネル型セラミックス多孔質基材の開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・内管表面構造を制御する製造技術を開発する。 ・多チャンネル型基材長さ1m(管状 外径30mm)当たり0.2m²の膜面積を実現する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・種結晶が均一に付着しやすい内管表面構造を有する多チャンネル型基材の製造技術を開発する。 ・多チャンネル型基材長さ1m(管状 外径30mm)当たり0.3m²の膜面積を実現する。 	<p><u>株式会社ノリタケカンパニーリミテド</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・坏土の粘弾性評価による多チャンネル型基材作製方法を導入し、長さ1m当たり0.2m²および0.3m²の膜面積を有する基材を開発した。 ・ゼオライト膜製膜に好適な内管表面を実現した。 <p><u>名古屋工業大学</u></p> <p>a.有限要素法を併用することにより、複雑形状を持つ多チャンネル基材の強度特性を評価する技術を確立した。</p> <p>b.繰り返し疲労試験による長期安定性の評価手法を確立した。</p>	<p><u>株式会社ノリタケカンパニーリミテド</u></p> <p>◎</p> <p><u>名古屋工業大学</u></p> <p>a.○</p> <p>b.○</p>
---	--	---	--

③-2-3 モジュール化技術の開発

中間目標 (平成 23 年度末)	最終目標 (平成 25 年度末)	研究開発成果	達成度
<p>③-2-3-(1)</p> <p>・マルチエレメントモジュールを想定し、モジュール化した際に、研究開発項目③-2-1、③-2-2 で開発する分離膜性能（透過度、分離係数）を最大限に引き出すためのマルチエレメント格納容器の設計をし、その構造実現に必要な要素技術を見極める。</p>	<p>・研究開発項目③-2-1 で開発する分離膜特性（透過度、分離係数）の 60 %以上を有するモジュール製造のための基盤技術を確立する。</p>	<p><u>早稲田大学</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・シミュレーター完成 ・シミュレーターの基礎部分を構築 <p><u>日立造船株式会社</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・モジュール内の流体解析用モデルを構築し、モジュール効率 60%以上のバッフル型モジュールを考案。 ・上記解析モデルと同じモジュールを試作し、実流体試験で解析精度に問題ないことを確認。 ・シール構造では、Cu 以外の材質のメタルパッキンは難しいことが判明したが、耐性が高いグラファイト製のパッキンでシール性に問題ないことを確認。 <p><u>三菱化学株式会社</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・高シリカチャバサイト膜約 30 本をモジュール化し、蒸気透過試験を行った。その結果モジュールでの水透過度 ($1.9 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) は、1 	<p><u>早稲田大学</u></p> <p>○</p> <p>○</p> <p><u>日立造船株式会社</u></p> <p>◎</p> <p><u>三菱化学株式会社</u></p> <p>○</p>

		本の膜で発揮する性能（ 2.3×10^{-6} mol/(m ² ・s・Pa)）の60%以上であった。	
<p>③-2-3-(2) 多チャンネル型基材を用いたモジュール化技術</p> <ul style="list-style-type: none"> ・使用条件に耐えるシール材料を選定する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・管状型分離膜と同等のシール性能を確認する。 	<p><u>三菱化学</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・直径 31mm、長さ 10cm の 19 孔多チャンネル基材を格納するモジュールとシール機構と材料を設計・検討し、モジュールを製作した。試験を実施し、シールが機能していることを確かめた。 <p><u>ノリタケカンパニーリミテド</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・使用条件に耐えるシール材料を選定・評価し、管状型分離膜と同等のシール性能を確認した。 <p><u>千代田化工建設</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・多チャンネル型基材に関して流動解析モデルを確立し、それを用いた多チャンネル型基材の要求性能の明確化、さらには格納容器の最適化検討を可能とした。 ・膜分離解析モデル・シミュレータ、膜モジュール・シミュレーターを確立し、膜 	<p><u>三菱化学</u></p> <p>○</p> <p><u>ノリタケカンパニーリミテド</u></p> <p>◎</p> <p><u>千代田化工建設</u></p> <p>◎ 十分に目標は達成した</p>

		<p>エレメント設計の最適化や膜分離モジュール化技術の最適設計支援に利用可能とした。</p> <p><u>名古屋工業大学</u></p> <p>a.有限要素法を使用することで、モジュール構成時の応力解析が可能となり、シール材料の選定への評価技術を確立できた。</p> <p>b.シール材料の脱水環境時の長期安定性の評価手法を確立した。</p>	<p><u>名古屋工業大学</u></p> <p>a.○</p> <p>b.○</p>
<p>③-2-3-(3) 膜分離解析モデル・シミュレーターの開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・分離膜の簡易的な1次元モデル・シミュレーターを開発する。 ・膜モジュールシミュレーター開発のベースとなる3次元解析用モデルを開発する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・膜モジュールの設計手法を開発し、設計ツールを開発する。 ・管状型膜モジュールシミュレーター及び多チャンネル型膜モジュールシミュレーターを開発する。 	<p><u>千代田化工建設株式会社</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・分離膜開発およびそのモジュール化を支援するためのツールとして、分離膜の分離特性(透過度、分離係数)を定量的に表現するための数学モデルを構築し、膜分離解析モデル・シミュレーターを開発した。 	<p><u>千代田化工建設株式会社</u></p> <p>◎</p> <p>十分に目標は達成した</p>

③-2-4 試作材の実環境評価技術の開発

中間目標 (平成 23 年度末)	最終目標 (平成 25 年度末)	研究開発成果	達成度
<p>③-2-4(1) 実環境評価検討</p> <ul style="list-style-type: none"> 開発する分離膜モジュールの性能を十分に引き出せるサイズを確定し、配置場所、流体の流路方向、気体状態を維持するための効率的な保温、液体発生時の対策等を考慮し、モジュールの製造とリンクさせた実環境試験フローを設計する。 	<ul style="list-style-type: none"> 実環境評価装置をJX日鉱日石エネルギー株式会社川崎製造所のIPA製造装置に付設し、実環境試験を実施して膜開発に資する。最終的に実環境試験において膜エレメントの水透過度が 2×10^{-7} mol/(m² sPa)、分離係数 200 以上が達成できることを確認する。 	<p><u>早稲田大学、JX日鉱日石エネルギー、日立造船、三菱化学</u></p> <p><u>JX日鉱日石エネルギー</u></p> <ol style="list-style-type: none"> ① 実環境評価装置の設置方法を検討し、設置場所、プラントとの接続方法および法対応を決定 ② 実環境試験の効率化を踏まえた装置の設計を実施 ③ 実環境評価装置の作製・設置を実施 ④ 合計 9 回の実環境評価試験を実施し、膜性能の最終目標の達成を確認するとともに、膜改良に貢献 <p><u>日立造船</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・FAU(Y)型膜エレメントで、約 350 時間にわたって目標性能を大きく上回る下記性能を達成。 ・水透過度：≥ 2.6 過度：10^{-6} mol/(m²・s・Pa) ・分離係数：3000 前後 <p><u>三菱化学</u></p>	<p><u>早稲田大学、JX日鉱日石エネルギー、日立造船、三菱化学</u></p> <p><u>JX日鉱日石エネルギー</u></p> <ol style="list-style-type: none"> ① ○ ② ○ ③ ○ ④ ◎ <p><u>日立造船</u></p> <p>◎</p> <p><u>三菱化学</u></p> <p>○</p>

		<ul style="list-style-type: none"> ・ 1本の膜で累積 743 時間の実環境試験を行い、その間の膜性能が、水の透過度：$1.5 - 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol/}(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$、分離係数が 10,000 以上と安定していた。 <p>千代田化工建設</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 実環境評価試験の結果の評価を行い、十分な性能が得られていることを確認した。 	<p>千代田化工建設</p> <p>◎</p> <p>十分に目標は達成した</p>
<p>③-2-4(2) プロセスシミュレーターの開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 既存の蒸留システムに分離膜モジュールを組み合わせた Hybrid なプロセスシステムを対象としたプロセスシミュレーターを開発する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 既存の蒸留システムとのエネルギー効率、コストの比較を容易に行えるようなシステムを開発する。 ・ プロセスシミュレーターを用いて、イソプロピルアルコール系を対象として最適な高効率・低コスト分離プロセスを設計する。 	<p>千代田化工建設株式会社</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 既存の蒸留分離と膜と蒸留を組み合わせた Hybrid 分離システムの性能比較システムの開発 ・ IPA-水、酢酸-水系を対象とした検討を行い、Hybrid システムの省エネ面での優位性を評価。さらに IPA-水系については経済性の面での優位性も評価。低コスト分離プロセスを提案した。 	<p>千代田化工建設株式会社</p> <p>◎</p> <p>十分に目標は達成した。</p>

特許、論文、外部発表等の件数（内訳）

単位：件数

区分 年度	特許出願			論文		その他外部発表		
	国内	外国	PCT※ 出願	査読 付き	その他	学会発 表・講演	新聞・雑 誌等へ の掲載	その他
平成 21	2	0	0	2	0	12	0	0
平成 22	3	0	0	3	0	51	0	2
平成 23	1	0	0	6	3	56	0	0
平成 24	1	0	0	4	1	73	0	0
平成 25	3	0	0	16	5	84	0	1
合計	10	0	0	32	8	276	0	3

(※Patent Cooperation Treaty：特許協力条約)

2.研究開発項目毎の成果

2.1. 分離膜製造基盤技術及び分離膜評価技術の開発

2.1.1. 分離膜製造基盤技術の開発

【研究開発の具体的内容】 出典：基本計画（別紙）P15、17

- a.産業界において実用化ニーズの高いイソプロピルアルコール脱水用分離膜を開発する。併せて、工業的ニーズの高い酢酸脱水用分離膜を開発する。
- b.モルデナイト（MOR型）、ZSM-5（MFI型）、Y型（FAU型）などの各種規則性ナノ多孔体膜合成条件を把握する。
- c.水熱反応の条件（反応温度、圧力、原料組成、濃度等）と規則性ナノ多孔体膜の構造及び化学組成の関係を系統的に調べるとともに、膜の分離能を評価し、両者を比較検討して膜組織を制御するための要因を明らかにする。
- d.構造欠陥の無い分離膜の合成方法を確立する。
- e.工業需要を満たすため、製造設備の制御因子（反応器の形状、加熱・加圧方法、結晶母液供給方法等）について明らかにする。

中間目標（平成23年度末）

イソプロピルアルコール脱水用：

現行の市販無機膜の水の透過度が $1\sim 8\times 10^{-9}\text{ mol}/(\text{m}^2\text{s Pa})$ であるのに対し、同透過度が $8\times 10^{-8}\text{ mol}/(\text{m}^2\text{s Pa})$ 、分離係数 100 以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

酢酸脱水用：

水透過度 $8\times 10^{-8}\text{ mol}/(\text{m}^2\text{s Pa})$ 、水と酢酸の分離係数が 100 以上であり、耐酸性を有する分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

最終目標（平成25年度末）

イソプロピルアルコール脱水用：

水透過度が $2\times 10^{-7}\text{ mol}/(\text{m}^2\text{s Pa})$ 、分離係数 200 以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

また併せて、研究開発項目③-2-2 で開発される多チャンネル型管内壁の内部表面上に規則性ナノ多孔体薄膜を製膜することにより分離膜を製造する技術を開発する。

酢酸脱水用：

水透過度が $2\times 10^{-7}\text{ mol}/(\text{m}^2\text{s Pa})$ 、水と酢酸の分離係数が 200 以上であり、耐酸性を有する分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

【研究開発成果】

早稲田大学

(1)イソプロピルアルコール(IPA)脱水膜開発の意義

水と IPA の膜分離の研究は、これまで主に高分子膜を用いた浸透気化分離を対象に研究開発が行われてきた。しかし、高分子膜は一般的に耐熱性に乏しく、蒸気透過分離などの高温下での適用は困難であると考えられる。一方、ゼオライトは均一な細孔による分子ふるい作用や吸着特性により高効率な分離が期待され、特に低シリカゼオライト膜は自身が有する親水性により優れた脱水膜としての応用が期待できる。LTA 型(A 型)ゼ

オライト膜は透過流束、分離性能ともに優れ、水/IPA の浸透気化分離がすでに工業化されている。A 型ゼオライトは一般に高温高濃度水蒸気下では比較的不安定といわれており、A 型ゼオライト膜を用いた工業プロセスは供給水濃度が比較的低い条件で稼働している。しかし、共沸蒸留プロセスを膜分離プロセスに置き換えるには、20 wt% 以上の水を含む高含水条件での蒸気透過分離(Vapor Permeation, VP)を行うことが必要であり、さらに耐熱性および耐水蒸気安定性の高い膜の開発が求められると想定される。

そこで本研究では、水/IPA 分離に適用可能な耐水蒸気安定性を有しており、12 員環の大細孔を持つ Y 型ゼオライトに着目した。一般的に、Y 型ゼオライトの骨格中の Si/Al 比は 1.5~3.0 程度であることが知られており、比較的小さい Si/Al 比を有しているため水/IPA 分離に有効な親水性が高いことが期待できる。Y 型ゼオライトの合成手法の合理的な開発を進めるための基盤研究を実施するとともに、得られた膜の水/IPA 蒸気透過分離における透過選択性について検討することとした。

(2) Y 型ゼオライト膜の合成法

Y 型ゼオライト膜の合成は 2 次成長法にて行った。種結晶には USY 型ゼオライト粉末 (Si/Al = 7.25、東ソー) を用いた。USY 種結晶スラリーを調製し、それを用いて α -アルミナ管状支持体上に Dip coating 法にて種結晶を担持した。USY 種結晶担持 α -アルミナ管状支持体を用いて、緊密共沈法および Clear solution によって Y 型ゼオライト膜を合成した。緊密共沈法による Y 型ゼオライト膜の合成では、蒸留水とケイ酸ナトリウム溶液 (28-30 wt% SiO₂, 9-10 wt% Na₂O, Kishida Chemical Co., Ltd.)、水酸化ナトリウム (97 wt%, Wako Pure Chemical Ind., Ltd.)、アルミン酸ナトリウム (31-35 wt% Na₂O, 34-39 wt% Al₂O₃, Kanto Chemical Co., Inc.) を用いて、Na₂O : SiO₂ : Al₂O₃ : H₂O = 22 : 25 : 1 : 990 のモル組成に調製した合成溶液を用いた。Clear solution を用いた合成では、溶液の組成が Na₂O : Al₂O₃ : SiO₂ : H₂O = 80 : 1 : 9 : x (x = 5000, 7500, 10000) となるように、蒸留水と水酸化ナトリウム (97 wt%, Wako Pure Chemical Ind., Ltd.)、水酸化アルミニウム (78 wt%, Wako Pure Chemical Ind., Ltd.)、ケイ酸ナトリウム (51-61 wt% SiO₂, 17-23 wt% Na₂O, Wako Pure Chemical Ind., Ltd.) を用いて調製した。緊密共沈法および Clear solution を用いた合成における合成温度は、それぞれ 373 K、343 K とした。合成手順を図 2.1.1-1 に示す。

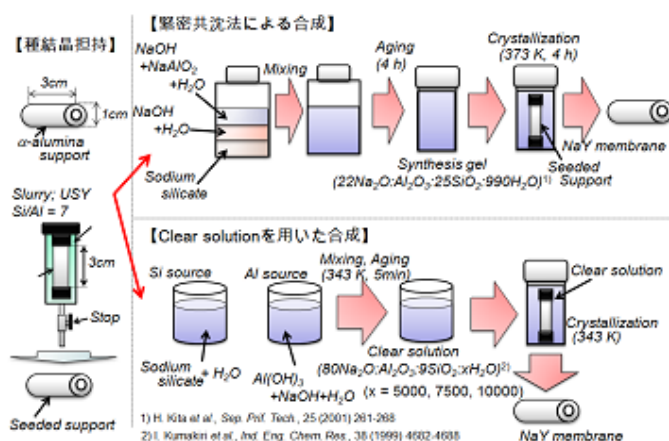


図 2.1.1-1 Y 型ゼオライト膜の合成手順

(3) IPA 脱水用膜の検討

水/IPA 分離に有効な高い親水性を有していると考えられる Y 型ゼオライトについて耐水性試験を行った。水/IPA 浸透気化分離がすでに工業化されている A 型ゼオライトと比較し、耐水性を評価した。A 型ゼオライトについては、Y 型ゼオライトと同様の 2 次成長法にて合成した。耐水性試験は、水/IPA 混合溶液($\text{H}_2\text{O}/\text{IPA} = 50/50$ wt%)および混合蒸気($\text{H}_2\text{O}/\text{IPA} = 40/60$ mol%)中に曝し、403 K にて 42 h 静置した。試験後の評価は、試験前後の XRD 測定および SEM 観察により行った。SEM 観察結果を図 2.1.1-2 に示す。XRD 測定および SEM 観察より、A 型ゼオライト膜は液相条件および気相条件ともに表面の溶解、結晶の崩壊が確認されたことから、A 型ゼオライト膜は耐水性に乏しく高含水条件下での使用には耐えられないと結論付けた。一方で、Y 型ゼオライト膜は XRD パターンからは耐水性試験後も FAU 構造を保っていることが確認された。SEM 観察より、液相条件での試験後には一部の構造が崩壊し、結晶粒界がはっきりしてきていることが観察されたが、気相条件ではそのような変化は観察されなかった。以上より、本研究で合成した Y 型ゼオライト膜は、A 型ゼオライト膜よりも耐水蒸気性が高く、高含水の VP 条件下に耐え得る膜であると結論付けた。

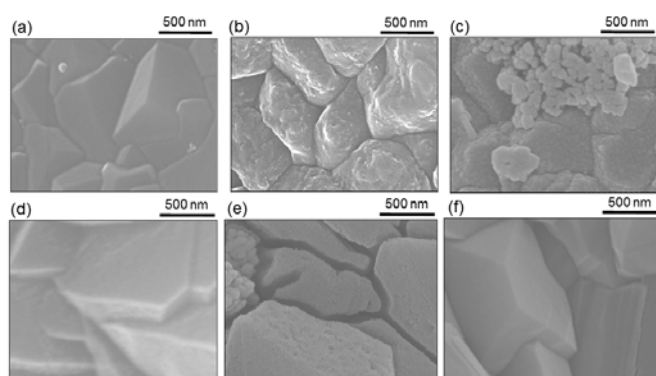


図 2.1.1-2 耐水性試験前後の A 型、Y 型膜の SEM 像

(a, b, c) A 型膜 (a) 耐水性試験前 (b) 液相浸漬後 (c) 蒸気処理後
(d, e, f) Y 型膜 (d) 耐水性試験前 (e) 液相浸漬後 (f) 蒸気処理後

種結晶の担持状態が得られる膜の構造・性能に大きく影響するものと考え、Y 型ゼオライト膜の合理的合成手法確立のために種結晶の担持方法について詳細に検討することとした。支持体上へ種結晶を担持する際には、種結晶粒子のゼータ電位が大きく影響していると予想される。粒子のゼータ電位が変化すると、凝集性や支持体間との静電的相互作用が変化し、支持体上への種結晶の付着量や均一性に影響すると考えられるためである。多孔質アルミナ支持体のゼータ電位が測定された例は無く、ゼオライト粒子のゼータ電位についても報告例は稀である。そこで本研究では、これらのゼータ電位の測定手法を確立することから始め、再現よくゼータ電位を測定する手法を確立することができた。特に、多孔質支持体のゼータ電位測定の成功は世界初の成果となった。さらに、当初の想定通り、支持体および種結晶のゼータ電位は製膜過程および膜の透過分離性能に大きく影響することを明らかにした。

Y型ゼオライト膜の合成手法の違いによる水/IPA透過分離性能への影響を評価するために、緊密共沈法および Clear solution を用いた合成により Y型ゼオライト膜の合成を行い、水/IPA透過分離試験を行った。その結果を図 2.1.1-3 に示す。水/IPA透過分離試験の結果、2つの膜の水透過度は大きな差は見られないが、Clear solution を用いて合成した膜の IPA透過度は緊密共沈法によって合成した膜よりも小さな値を示し、分離係数は大きな値を示した。この結果より、合成方法の違いにより、透過分離性能が大きく異なることがわかる。そこで、これらの膜の表面および断面の SEM 観察を行った。SEM 観察の結果、緊密共沈法にて合成した Y型ゼオライト膜は表面の凹凸が激しく膜厚の厚い膜が形成されていることがわかった。また、支持体内部にも多量のゼオライトが存在することが確認できた。一方で、Clear solution を用いて合成した Y型ゼオライト膜の表面は凹凸が少なく比較的均一であり、支持体内部の結晶量は緊密共沈法と比較して少ないことが確認された。以上の結果より、緊密共沈法によって合成した膜は表面の凹凸が激しく緻密ではなかったと考えられる。一方で Clear solution を用いて合成した膜は、表面が均一であり緊密共沈法にて合成した膜よりも緻密であったと考えられる。

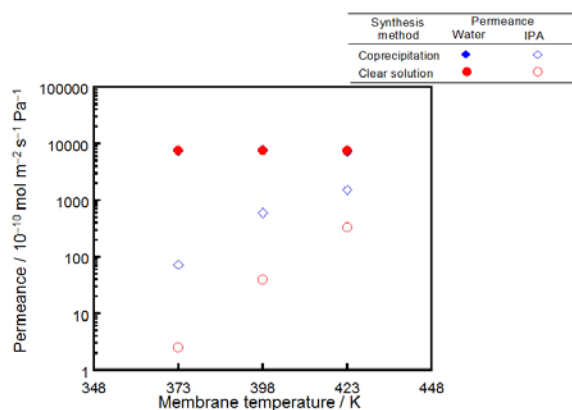


図 2.1.1-3 異なる合成手法で合成した Y型ゼオライト膜の水/IPA透過分離性能

透過分離性能が優れていた Clear solution を用いて合成した Y型ゼオライト膜の合成条件を検討するため、合成ゲル中の水の割合(x = 5000, 7500, 10000)を変化させて Y型ゼオライト膜の合成を行った。合成した Y型ゼオライト膜の水/IPA透過分離試験結果を図 2.1.1-4 に示す。水/IPA透過分離試験の結果、x = 5000 および 7500 にて合成した膜は分離係数 2000 - 3000 と高い値を示したが、x = 10000 にて合成した膜の分離係数は 250 程度と他の膜と比較して低い値を示した。合成ゲル中の水の割合の差異により透過分離性能が異なる要因を明らかにするために、x = 5000, 10000 の割合にてそれぞれ 2, 4, 6 h と 2, 6, 12 h 合成した膜の表面の SEM 観察を行った。SEM 観察の結果を図 2.1.1-5 に示す。SEM 観察の結果より、x = 5000 で合成した膜は、合成時間 2 h では支持体外表面の種結晶がなくなっていることがわかる。合成時間 4 h で少量の Y型ゼオライト結晶のようなものが外表面に確認され、合成時間 6 h では支持体外表面が完全に Y型ゼオライト結晶で覆われていることがわかる。これは、支持体外表面の種結晶がゲル中に一度剥離あるいは溶解し、支持体外表面近傍で核発生が起こったためであると考えられる。この核発生は支持体内部で顕著に起こり、その核が成長したため支持体内部にもゼオライト結晶が形

成されたと考えられる。一方で $x = 10000$ で合成した膜は、合成時間 2 h でも支持体外表面に種結晶は存在し、合成時間の増加に伴い結晶が大きく成長しているように見える。これは、 $x = 10000$ の Clear solution では合成溶液の pH が $x = 5000$ の場合と比較して低い値であり、そのためゼータ電位による支持体と種結晶の静電反発が小さくなり種結晶の剥離あるいは溶解が起こらずに種結晶が大きく成長することで膜が形成されていると考えられる。さらに支持体内部での核発生が起こらないため、支持体外表面にのみゼオライト結晶層が形成されると考えられる。このように、合成溶液中の組成を変化させることにより、ゼオライト結晶層の形成を支持体外表面のみ、あるいは支持体外表面および支持体内部と制御することが可能であることを明らかにすることができた。さらに合成条件を詳細に検討することにより、水透過度を $7.6 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、分離係数 3000 の IPA 脱水用 Y 型ゼオライト膜を合成することができ、最終目標値を達成することができた。

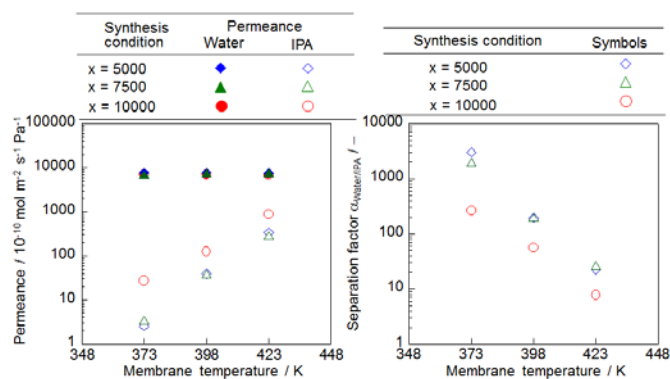


図 2.1.1-4 合成ゲル中の水の割合が異なる Y 型ゼオライト膜の水/IPA 透過分離試験結果

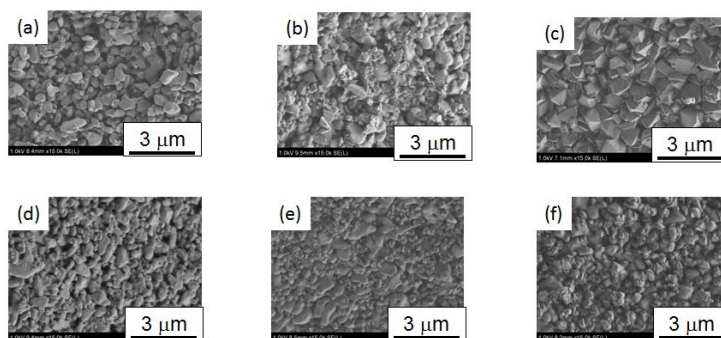


図 2.1.1-5 合成後の Y 型ゼオライト膜の表面 SEM 像
 (a) $x = 5000$, 2h, (b) $x = 5000$, 4h, (c) $x = 5000$, 6h
 (d) $x = 10000$, 2h, (e) $x = 10000$, 6h, (f) $x = 10000$, 12h

(a) 酢酸脱水膜開発の意義

酢酸は溶剤や繊維、染料、農医薬品として用いられる各種酢酸誘導体の原料となるほか、そのまま反応溶媒としても用いられる工業的に重要な有機基幹製品である。生産量約 100 万トン/年、溶媒として利用される酢酸を含めると 300 万トン/年と石油化学製

品の中でも最も需要が大きい製品のひとつである。酢酸の製造プロセスおよび酢酸を原料とする化学製品製造プロセスでは、多くの場合において水が副生し酢酸水溶液が生じる。製品の純度を高めるため、また原料および溶媒の再利用のためにも、水/酢酸混合物の分離を高効率で行う必要がある。

水/酢酸混合物の分離を蒸留によって行う場合には、水と酢酸の比揮発度が小さく、還流比を大きく取る必要があり、蒸留で消費するエネルギーは大きくなる。そのため蒸留分離操作の省エネルギー化が期待され、その候補の一つとして無機膜による分離が挙げられる。酢酸水溶液の脱水には適度な親水性と耐酸性が求められると考え、中間的な Si/Al 比(Si/Al = 5.5 程度)を持つモルデナイト(MOR)を膜材料として検討することとした。

(b) MOR 膜合成方法

MOR 膜の合成は、2 次成長法により行った。まず市販の MOR 粉末(Si/Al = 5.1、東ソー)を用いて種結晶スラリーを調製した。その後、Dip coating により管状 α -アルミナ支持体上に種結晶を塗布した。MOR 種結晶を担持した支持体を用いて 2 次成長法により MOR 膜の合成を行った。合成ゲルの調製には、蒸留水と水酸化ナトリウム(97 wt%, Kanto Chemical Co. Inc.)、アルミン酸ナトリウム(31.0-35.0 wt% Na₂O, 34.0-39.0 wt% Al₂O₃, Kanto Chemical Co. Inc.)、コロイダルシリカ ST-S(30.0-31.0 wt% SiO₂, < 0.6 wt% Na₂O, Nissan Chemical Ind. Ltd.)を用いた。合成ゲルのモル組成は 10Na₂O : 36SiO₂ : 0.15Al₂O₃ : xH₂O (x = 460, 627, 960, 1127)とした。結晶化は水熱合成法にて行った。得られた合成ゲル中に MOR 種結晶を担持した支持体を静置し、453 K で 6 h 水熱合成を行うことで MOR 膜を得た。

(c) 酢酸脱水用膜の検討

合成溶液の組成を 10Na₂O : 36SiO₂ : 0.15Al₂O₃ : xH₂O (x = 460, 960)とし、2 次成長法により MOR 膜の合成を行った。XRD の測定結果より、いずれの膜も支持体上に MOR 結晶が成長していることが確認できた。それぞれの組成で合成した MOR 膜の表面および断面の SEM 像を図 2.1.1-6 に示す。SEM 像を比較すると、x = 460 の場合と 960 の場合では結晶の配向が異なっていることがわかる。MOR の結晶は六角柱である。六角形の

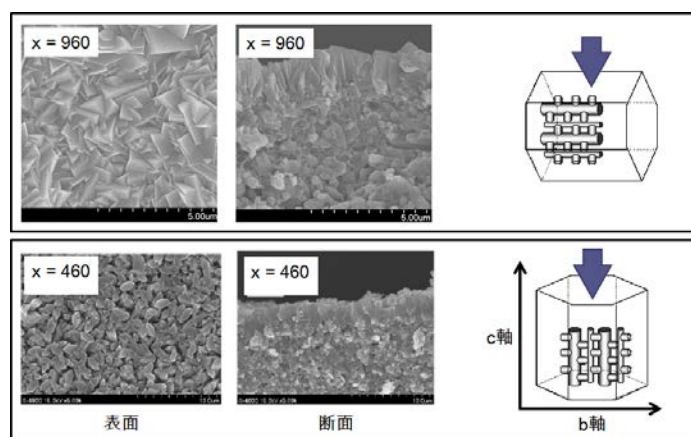


図 2.1.1-6 MOR 型ゼオライト膜の表面および断面 SEM 像

面の部分が c 軸方向(12 員環)であり、六角柱の側面部分が a, b 軸方向(8 員環)である。それぞれの表面の SEM 像から、x = 460 で合成した膜の表面に六角形の面が確認できることから c 軸の配向性が強いと考えられる。一方で、x = 960 で合成した膜の表面は結晶同士が密に intergrowth している様子が確認でき、結晶は c 軸方向ではなく a 軸あるいは b 軸の配向性が強いと考えられる。これらは XRD 測定の結果とも矛盾無く一致する。両者の膜厚は 2 μm 程度であった。

上述の配向性の異なる 2 種類の MOR 型ゼオライト膜と、Y 型ゼオライトおよび ZSM-5 型ゼオライト膜(両膜ともに本研究室で合成)を用いて水/酢酸蒸気透過分離試験を行った。その結果を図 2.1.1-7 および表 2.1.1-1 に示す。Y 型ゼオライトに着目すると、水単成分の透過度は他のゼオライト膜と比較して大きい値を示した。これは他のゼオライトよりも大きい 12 員環の細孔を有しており、さらに Si/Al 比が小さいことによる高い親水性によるものと考えられる。しかし、水/酢酸共存系において水の透過度は単成分の時と比較して減少し、酢酸の透過度も大きく分離性能はほとんど発現しなかった。ZSM-5 型ゼオライト膜では水単成分の透過度は比較的の高い値を示したが、Y 型ゼオライト膜と同様に水/酢酸共存系において水の透過度は減少し、酢酸の透過度が大きく、分離係数は目標値よりもかなり低い値を示した。Y 型ゼオライト膜よりも小さい細孔を有している ZSM-5 型ゼオライトで水の透過が大きく阻害された原因は、酢酸分子とゼオライトの細孔径が近いこと、細孔内に侵入した酢酸分子により水分子の細孔内への吸着および拡散が阻害されたためであると考えられる。

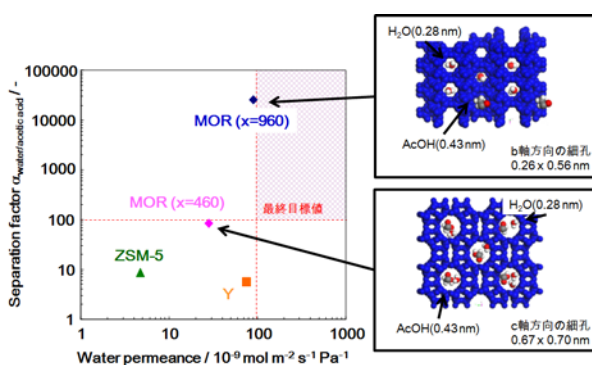


図 2.1.1-7 各種ゼオライト膜を用いた水/酢酸蒸気透過分離試験における水の透過度と分離係数の関係

表 2.1.1-1 MOR 型ゼオライト膜(x = 460, 960)、Y 型ゼオライト膜および ZSM-5 型ゼオライト膜の水/酢酸蒸気透過試験結果(Water/Acetic Acid = 10/10 kPa, 398 K)

Membrane	Permeance / mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹			α / -
	Unary water	Binary water	Binary Acetic Acid	
MOR (x =960)	2.0 × 10 ⁻⁷	1.2 × 10 ⁻⁷	9.0 × 10 ⁻¹¹	13000
MOR (x =460)	1.5 × 10 ⁻⁷	2.8 × 10 ⁻⁸	3.4 × 10 ⁻¹⁰	84
Y	5.9 × 10 ⁻⁷	7.5 × 10 ⁻⁸	1.3 × 10 ⁻⁸	5.6
Na-ZSM-5	2.4 × 10 ⁻⁷	4.7 × 10 ⁻⁹	5.5 × 10 ⁻¹⁰	8.6

MOR 型ゼオライト膜を用いた場合では $x = 460$ と 960 で水/酢酸共存系における透過分離性能が異なることがわかる。先に説明した通り、この 2 種類の MOR 型ゼオライト膜は配向性が異なる。c 軸配向性が強い MOR 型ゼオライト膜($x = 460$)では、水単成分の透過度は ZSM-5 型ゼオライト膜と同程度の値を示したが、水/酢酸共存系における水の透過度は 12 員環を有する Y 型ゼオライト膜と同様に減少した。しかし、酢酸の透過度は Y 型ゼオライト膜よりも小さな値を示しており、そのため分離係数は 100 程度と比較的に大きな値を示した。一方で、a 軸あるいは b 軸の配向性が強いと考えられる MOR 型ゼオライト膜($x = 960$)では、水単成分の透過度は ZSM-5 型ゼオライト膜および c 軸配向性が強い MOR 型ゼオライト膜と同程度の値を示した。水/酢酸共存系においては、他のゼオライト膜で見られた水透過度の減少は確認されず、高い水の透過度を維持した。さらに酢酸の透過度も他のゼオライト膜と比較して低い値を示しており、そのため分離係数が 10000 以上と高い値を示し、最終目標値を十分に達成することができた。MOR 型ゼオライトの有する 8 員環細孔はゆがんだ形状をしているため、酢酸分子が 8 員環の細孔内に侵入するのは困難であると考えられる。そのため、a 軸あるいは b 軸配向性の強い MOR 膜では、水/酢酸共存系においても膜の最表面では水と酢酸の競争吸着が起こるものの、酢酸が膜内に侵入できず細孔内の水分子の拡散への影響が小さかったと考えられる。MOR 型ゼオライト膜の合成条件の詳細な検討を行い、再現よく高い水透過度および分離係数を示す膜を合成できた。

合成ゲル組成 $10\text{Na}_2\text{O} : 36\text{SiO}_2 : 0.15\text{Al}_2\text{O}_3 : 960\text{H}_2\text{O}$ で 6 時間合成した MOR 型ゼオライト膜について、水/酢酸二成分系における透過分離特性を詳細に検討するため、膜温度 398、473、543 K での水/酢酸供給分圧を変化させた場合の透過分離試験を行った。その結果を図 2.1.1-8 に示す。図 2.1.1-8 (a)は 398 K、図 2.1.1-8 (b)は 473 K、図 2.1.1-8 (c)は 543 K における水/酢酸二成分系での透過分離試験結果を示している。上記の組成で合成した MOR 型ゼオライト膜は、全ての膜温度において酢酸の透過流束が検出限界 ($4 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)以下であり、水/酢酸 = 3 / 97 kPa の条件下において 10,000 以上と極めて高い分離係数を示した。398 K における透過分試験結果は、水単成分試験では水分圧 10 kPa において、水の透過流束 $1.9 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であり、水分圧が 100 kPa では $3.7 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ と、水の供給分圧の増加とともに水の透過流束が上昇していることがわかった。一方で水/酢酸二成分系では、水の透過流束は酢酸の供給分圧の増加に伴い、水単成分の時と比較して減少していることがわかった。また 473 および 543 K における透過分離試験についても同様の結果を示した。水の供給分圧を 10、50、75 kPa に固定し、酢酸の供給分圧を変化させた場合の水/酢酸二成分透過分離試験結果を図 2.1.1-9 に示す。すべての結果において、酢酸供給分圧が 0 から 10 kPa の低分圧でも大きく水の透過流束が減少することがわかった。10 kPa を境に、酢酸供給分圧を増加させても水供給分圧が低い場合では水の透過流束は若干減少傾向が確認できるが、ほぼ一定の値を示した。また水供給分圧が小さい場合では、膜温度の上昇に依らず酢酸が共存することにより水の透過流束が減少し、同程度の値を示したが、水供給分圧が高くなるとともに、膜温度の上昇に伴い水の透過流束が上昇していることがわかる。これは膜温度が上昇することで、MOR 型ゼオライト膜への酢酸吸着量が減少し、水の透過障害の効果が

弱くなったものであると考えられる。

以上の結果より、水/酢酸二成分系では酢酸が MOR 型ゼオライト膜へ吸着することにより水の透過が阻害されていることが示唆された。今回合成した MOR 型ゼオライト膜の水/酢酸透過分離特性を理解するためには、水および酢酸の MOR 型ゼオライト膜に対する吸着挙動を理解する必要があると考えられる。

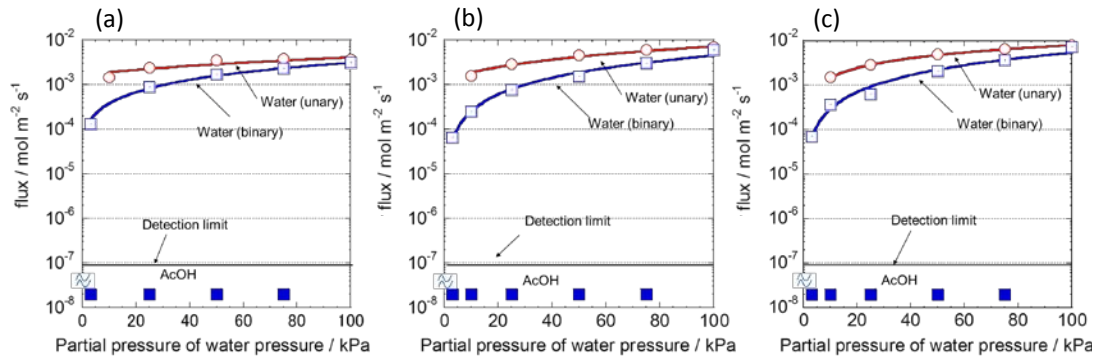


図 2.1.1-8 水の分圧が MOR 型ゼオライト膜の水/酢酸混合蒸気透過分離特性に及ぼす影響
(a) 398 K、(b) 473 K、(c) 543 K

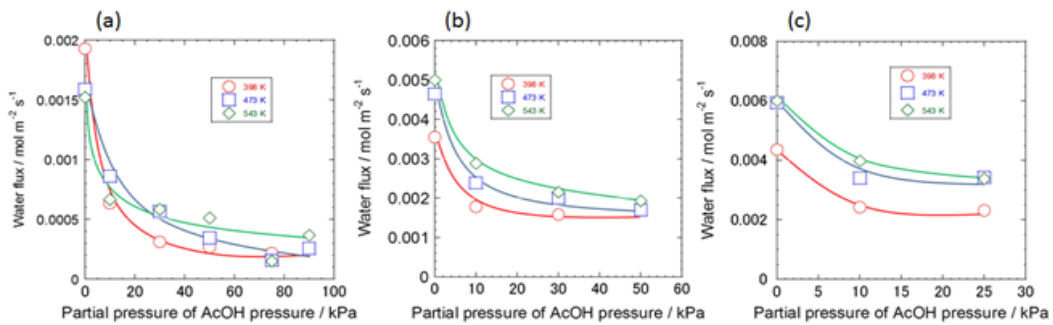


図 2.1.1-9 水供給分圧一定条件下での酢酸供給分圧が MOR 型ゼオライト膜の水/酢酸混合蒸気透過分離特性に及ぼす影響

(d) MOR 型ゼオライト膜への水/酢酸二成分系における吸着特性の評価

MOR 型ゼオライト膜が高い選択性を発揮した要因は、8 員環と 12 員環細孔に対する酢酸による吸着と拡散への影響が異なるためであると推察した。そこで、MOR 型ゼオライト膜への吸着特性の検討を行った。吸着特性の検討については、Nomura らが提案した Adsorption-desorption 法(M. Nomura *et al*, *J. Membr. Sci.*, **144**(1998) 161-171)を参考にした。まずは、MOR 型ゼオライト膜へ水および酢酸を供給した際の吸着平衡に達するまでの時間を測定した。水あるいは酢酸単成分を供給した場合、0.5 h 付近まではそれぞれの吸着量が急激に増加し、その後吸着平衡に達し、ほぼ一定の値を示した。また水/酢酸二成分を供給した場合は、水の吸着は単成分の時と同様に 0.5 h でほぼ吸着平衡に達した。一方で酢酸の吸着量は吸着時間とともに徐々に上昇、1 h 程度で吸着平衡に達し、その後はほぼ一定の値を示した。以上の結果より、その後の吸着時間は 2 h として吸着試験を行った。

MOR 粉末への水および酢酸の吸着特性の違いを検討するために、サンプル温度を変化させた場合の MOR 粉末に対する単成分系および二成分系における水・酢酸の吸着量を Adsorption-desorption 法を用いて測定した。それぞれの温度における結果を図 2.1.1-10 に示す。MOR 粉末に対する水の吸着量は、水供給分圧 50 kPa、サンプル温度 398 K では 14 molecules u.c.⁻¹、473 K では 7.9 molecules u.c.⁻¹、543 K では 4.9 molecules u.c.⁻¹ 程度であり、サンプル温度の減少に伴い水の吸着量が増加する結果が得られた。同様に酢酸の吸着量は酢酸供給分圧 50 kPa、サンプル温度 398 K では 2.7 molecules u.c.⁻¹、473 K では 1.6 molecules u.c.⁻¹、543 K では 0.85 molecules u.c.⁻¹ 程度となり、水の吸着量と同様にサンプル温度の減少に伴い酢酸の吸着量が増加する結果が得られた。また、すべてのサンプル温度において水および酢酸の吸着量は 0~20 kPa において急激に増加し、その後吸着平衡に達し、ほぼ一定の値を示した。水/酢酸二成分系において、水/酢酸 = 50 / 50 kPa で供給した場合、水の吸着量はサンプル温度 398 K では 12 molecules u.c.⁻¹ 程度、473 K では 7.1 molecules u.c.⁻¹ 程度、543 K では 4.4 molecules u.c.⁻¹ 程度であった。同条件における酢酸の吸着量は、サンプル温度 398 K では 2.4 molecules u.c.⁻¹ 程度、473 K では 0.85 molecules u.c.⁻¹ 程度、543 K では 0.37 molecules u.c.⁻¹ 程度であった。単成分吸着試験の場合と同様に、サンプル温度の減少に伴いそれぞれの吸着量は増加する傾向を示した。同様に、MOR 型ゼオライト膜に対する単成分および二成分系における水・酢酸の吸着量を測定した結果を図 2.1.1-11 に示す。MOR 膜に対する水単成分での吸着量は水供給分圧 50 kPa において、膜温度 398 K では 14 molecules u.c.⁻¹ 程度、473 K では 8.2 molecules u.c.⁻¹ 程度、543 K では 5.7 molecules u.c.⁻¹ 程度であった。酢酸単成分の場合も同様に、膜温度 398 K では 2.3 molecules u.c.⁻¹ 程度、473 K では 1.5 molecules u.c.⁻¹ 程度、543 K では 1.2 molecules u.c.⁻¹ 程度であり、MOR 粉末の場合と同傾向は同じであった。水/酢酸二成分系において水/酢酸 = 50 / 50 kPa で供給した場合、水の吸着量は膜温度 398 K では 13 molecules u.c.⁻¹ 程度、473 K では 7.9 molecules u.c.⁻¹ 程度、543 K では 6.1 molecules u.c.⁻¹ 程度であり、酢酸吸着量は 398 K では 1.3 molecules u.c.⁻¹ 程度、473 K では 0.59 molecules u.c.⁻¹ 程度、543 K では 0.31 molecules u.c.⁻¹ 程度であった。

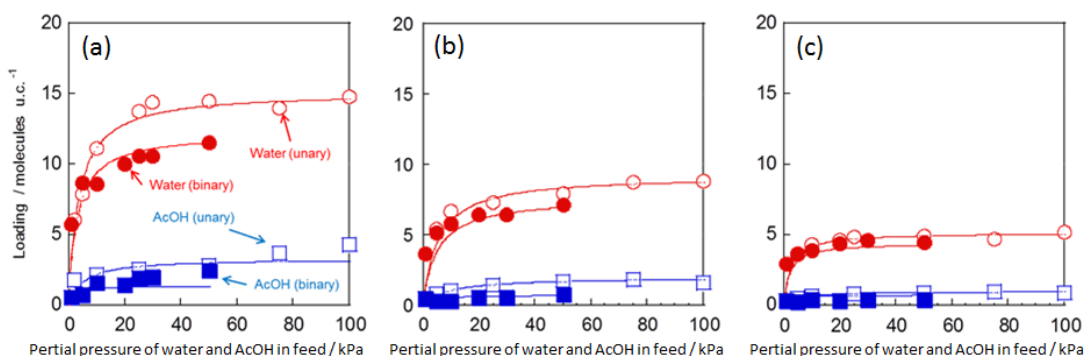


図 2.1.1-10 水および酢酸単成分における MOR 粉末への吸着試験結果

(a) 398 K, (b) 473 K, (c) 543 K,

○a) 398 K, (b) 473 K, (c) 543 K, □ AcOH(unary), ■ AcOH(binary).

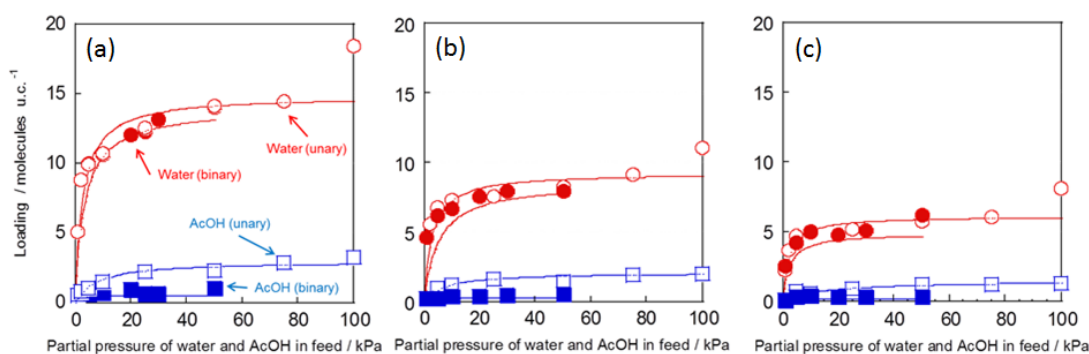


図 2.1.1-11 MOR 型ゼオライト膜に対する単成分および二成分系での水・酢酸吸着試験結果

(a) 398 K, (b) 473 K, (c) 543 K,

gn:left;margin-left:14.15pt;margin-top:9.35pt;width:434.15p

MOR 粉末への吸着試験結果を見てみると、水単成分の時と比較して、酢酸共存下において水の吸着量が減少していることがわかる。一方で MOR 型ゼオライト膜の吸着試験結果を見てみると、MOR 粉末の場合とは異なり、水単成分の場合と酢酸共存下の場合とで水の吸着量は同程度の値を示した。MOR 粉末の場合では、酢酸が吸着可能な吸着サイトで水と酢酸が競争吸着することにより 2 成分系では水の吸着量が減少したと考えられる。一方で酢酸がほとんど透過しない膜である MOR 型ゼオライト膜の場合では、酢酸が膜表面近傍のみに吸着可能であり、水との競争吸着により 2 成分系において酢酸の吸着量が減少したと考えられる。また、水の多くは膜の内部に吸着しており、酢酸との競争吸着が起こらないため 2 成分系においても単成分の時と比較して吸着量が変わらなかったと考えられる。この MOR 型ゼオライト膜の構造を詳細に観察するため、JFCC(佐々木 G)にて TEM 観察を行った結果、図 2.1.1-12 に示すような最表面に c 軸配向層、支持体表面近傍ではランダムに配向した層を有していることがわかった。酢酸の吸着は最表面の c 軸配向層、水の吸着は c 軸配向層およびランダム配向層で起こっていると推察される。

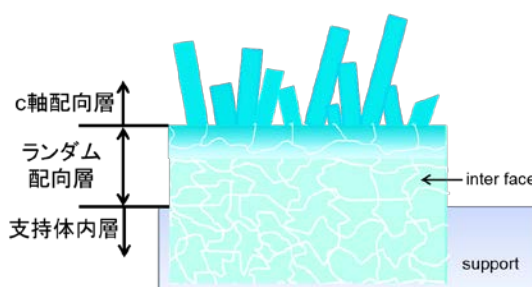


図 2.1.1-12 MOR 型ゼオライト膜の構造

MOR 型ゼオライト膜では、水のみが吸着可能であると考えられるランダム配向層、水および酢酸が吸着可能であると考えられる c 軸配向層が存在していることが上述の結果よりわかっている。そこで、ランダム配向層については Langmuir 型の吸着等温式、c 軸配向層については Langmuir 式を 2 成分に拡張した Markham-Benton 式を用いて MOR

型ゼオライト膜への水および酢酸の吸着量の定式化を試みた。Langmuir 型の吸着等温式については式 2.1.1-(1)、Markham-Benton 式については式 2.1.1- (2)および 2.1.1- (3)に示すとおりである。

$$A = adp / (a + ap) \quad 2.1.1- (1)$$

$$A_{H_2O} = b_{H_2O} \theta_{H_2O} = b_{H_2O} K_{H_2O} p_{H_2O} / (1 + K_{H_2O} p_{H_2O} + K_{AcOH} p_{AcOH}) \quad 2.1.1- (2)$$

$$A_{AcOH} = b_{AcOH} \theta_{AcOH} = b_{AcOH} K_{AcOH} p_{AcOH} / (1 + K_{H_2O} p_{H_2O} + K_{AcOH} p_{AcOH}) \quad 2.1.1- (3)$$

ここで、a:定数、b:飽和吸着量、p:供給分圧、A:吸着量、 θ :被覆率、K:定数を表し、飽和吸着量および定数については単成分条件の値を使用した。398 Kにおける MOR 型ゼオライト膜への水および酢酸の吸着試験結果と計算の結果を合わせて図 2.1.1-13 に示す。この結果より、計算値と実験値はよく一致しており、MOR 型ゼオライト膜への水および酢酸の吸着挙動は Langmuir 型の吸着等温式、Markham-Benton 式によって説明することができると考えられる。以上の結果から、MOR 型ゼオライト膜への水および酢酸の吸着挙動は、酢酸の吸着については最表面の c 軸配向層、水の吸着については c 軸配向層およびランダム配向層にて起こるといふ仮説が成り立つと考えられる。

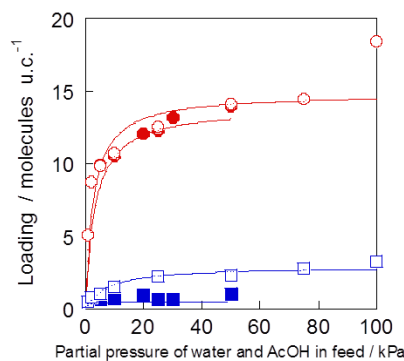


図 2.1.1-13 MOR 型ゼオライト膜への水および酢酸の吸着等温線
○Water(unary), ●Water(binary), □Acetic acid(unary), ■Acetic acid(binary)

芝浦工業大学

まず、ゼオライト膜の修復技術の検討を行った。検討項目は、(1)高温 CVD に用いる反応種の選定、(2)蒸着条件の最適化、(3)CVD 前後の透過比較による透過機構検討、(4)最適膜構造の提案の 4 点である。

(1)高温 CVD に用いる反応種の選定の目標は、ZSM-5 (MFI 型)、モルデナイト (MOR 型)、Y 型 (FAU 型) などに適用可能な反応種の探索を行うことである。コーティング後のサンプルの熱処理を行い、熱安定性を検討することであった。500°C程度の高温処理により、イオン交換速度が変化するか検討した。熱安定性が高く、イオン交換速度を小さくする反応種を選定した。

(2)蒸着条件の最適化では、蒸着条件を簡易に検討するために、ゼオライト膜ではなく、多孔質アルミナ基材上への蒸着条件の検討を行った。ここでの、安定性は窒素と 6 フッ化硫黄の透過率の比較で行った。200°C程度で膜性能が変化しない修復技術を完

成させた。

(3)CVD 前後の透過比較による透過機構検討では、アルコール水溶液の透過試験により評価を行った。欠陥処理前後の PV 透過試験と、ガス透過試験を比較することにより、吸着性の小さな試験（ガス透過）、吸着性の大きな試験（PV）の比較をした。そのため、欠陥修復により、吸着性の小さなガスと、吸着性の大きなアルコール分離の透過経路を明確にした。

(4)最適膜構造の提案では、(一財)ファインセラミックスセンターと共同して、CVD 前後の微細構造解析を行った。実環境試験をクリアできる最適膜構造を提案するために、分離膜欠陥構造解析装置を導入し、CVD 前の膜の欠陥（粒界）サイズを測定した。そして、透過速度の定量的解析と分離膜欠陥構造解析装置による、ゼオライト欠陥（粒界）サイズの検討を組み合わせ、透過速度式を確立した。

以下項目ごとに研究内容を記す。

(1)高温 CVD に用いる反応種の選定

まず、ゼオライト粉末を用いて評価を行った。ゼオライト粉末として ZSM-5 (MFI 型) もしくは LTA を用いた。反応種としては、シリコンアルコキシドもしくはアルコキシドの一部をアルキル基など各種有機物で置き換えたものとして、tetramethoxysilane (TMOS)、propyltrimethoxysilane (PrTMOS)、decyltrimethoxysilane (DTMOS)を用いた。ゼオライト粉末の表面を各種反応種でコーティングを行い、コーティング前後のイオン交換速度により評価を行った。

まず、実験を簡易にするために、ゼオライト粉末と可塑性粘土の一種である木節粘土の混合（ゼオライト 60wt%）し、圧力 50kN にて加圧成形器で膜状に成形後、650℃、5h 焼成した。コーティングは、ゼオライト粉末の表面に一方向拡散 CVD 法にてシリカを蒸着させた。一方向拡散 CVD 法は、シリカ源（TMOS、PrTMOS、DTMOS）を 45℃の窒素バブリングにより、0.2L/min で供給し、500℃、4h の条件でゼオライト粉末に蒸着させた。イオン交換は、0.1N NH₄NO₃ 溶液 100ml にゼオライト粉末 0.12g を加え、攪拌しながら Na イオンの経時変化を測定することで評価した。

まず、ゼオライトとして LTA を用い、3 種のシリカ源（TMOS、PrTMOS、DTMOS）の影響を検討した。図 2.1.1-14 に結果を示す。イオン交換速度は、処理前と比較して 40.7%、8.2%、56.6%へ低下した。以上の結果から、PrTMOS を用いたコーティングが適していると考えられる。この PrTMOS 処理サンプルを窒素雰囲気下 500℃で処理したところ、イオン交換結果から、PrTMOS コート LTA を 500℃で加熱することで、イオン交換速度が 60%まで上昇した。イオン交換率の上昇は、コーティングが少ないことを示している。熱処理前後の FT-IR による表面分析で、C-CH₃ に起因する吸収が消失していた。これより、500℃の処理でアルキル基が熱分解したことがわかる。

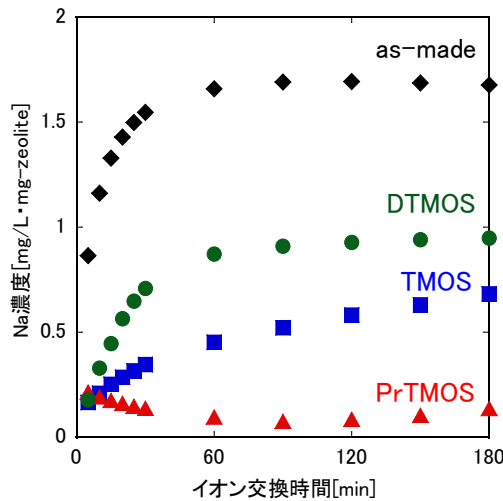


図 2.1.1-14 LTA ゼオライト粉末への各種シリカ源を用いた CVD 処理後のイオン交換速度

次に、MFI と LTA ゼオライトの違いを検討した。図 2.1.1-15 に 180 min 後のイオン交換率を示す。これより、シリカ源の違いは、図 2.1.1-14 に示した LTA の結果と同じ傾向であったが、MFI ゼオライトは、すべてのケースにて、LTA より高いイオン交換率を示しており、コーティングされていないことがわかった。表面分析を行った結果、MFI 粉末の表面の Si-OH 基が少ないことがわかった。CVD 処理には、ゼオライト表面の状態が影響すると示唆される。

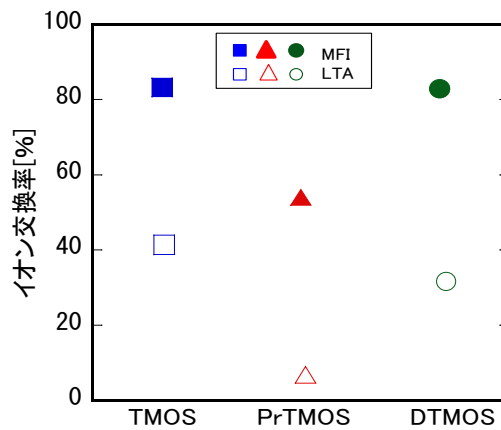


図 2.1.1-15 LTA と MFI ゼオライト粉末の CVD 処理後のイオン交換速度

以上より CVD のシリカ源として PrTMOS が優れていることがわかった。次に、PrTMOS 分解物の熱安定性を検討した。PrTMOS の蒸着物を代表する物質として、PrTMOS の加水分解物を用いた。PrTMOS: EtOH: H₂O: NaOH= 1: 3.8: 25: 0.94 にて粉末を作製し、オゾン雰囲気下 (47g m⁻³) もしくは酸素雰囲気下、150℃~400℃にて 180 min 処理を行い、赤外吸収にて分析した。400℃程度では、シリカは安定なので、シリカ上の有機物の安定性が重要である。シリカ上の有機物 (プロピル基など) は

酸化分解するため、加速試験として、オゾンもしくは酸素雰囲気下での処理を行った。分析結果を図 2.1.1-16 に示す。縦軸は、 $2800\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ の C-CH_3 に起因する吸収と 1000 cm^{-1} の Si-O-Si に起因する吸収の比を示している。プロットが上に位置している場合は有機物が残存しており、0 では、有機物がすべて分解したと言える。処理前の $T_{\text{C-CH}_3}/T_{\text{Si-O-Si}}$ は 120% であり、すべての条件で有機物が分解していることが示された。しかし、分解挙動はオゾン雰囲気と酸素雰囲気では大きく異なった。150°C オゾン処理では、 $T_{\text{C-CH}_3}/T_{\text{Si-O-Si}}$ が 3.7% と非常に低くなっている。一方、酸素処理では、 $T_{\text{C-CH}_3}/T_{\text{Si-O-Si}}$ が 49% と半分近い有機物が残存している。処理温度が 300°C 程度となると、オゾン処理と酸素処理の差が小さくなった。これは、処理中にオゾンが熱分解しオゾン濃度が低下したためと考えられる。今回想定している 200°C 程度の透過試験では、酸素処理での結果より、シリカ上の有機物は比較的安定であることがわかった。

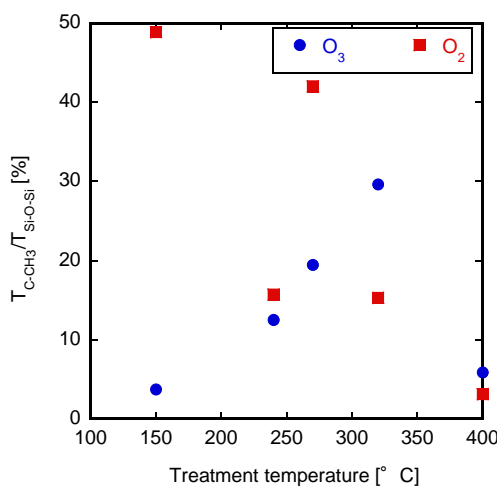


図 2.1.1-16 PrTMOS 加水分解物のオゾン、酸素処理後の IR 分析結果

以上、蒸着量、安定性とも CVD のシリカ源として PrTMOS が優れていることが示された。

(2) 蒸着条件の最適化

蒸着条件を最適化するため、まず、ゼオライト膜ではなく、多孔質アルミナ基材上への蒸着条件の検討を行った。基材として多孔質 γ -アルミナ (全長 350 mm、有効部分 50 mm、細孔径 4 nm) を用いた。基材の内側に、オゾン ($0.98\sim 3.0\text{ mol m}^{-3}$) を O_2 と合わせて、 $0.2\text{ L min}^{-1}\sim 1.0\text{ L min}^{-1}$ にて供給し、基材の外側には、PrTMOS の蒸気を 45°C にて窒素バブリングにより 0.2 L min^{-1} で流通させた。蒸着温度は 150~400°C、蒸着時間は 90 min とした。蒸着後、 H_2 、 N_2 、 SF_6 の透過試験を行った。まず、蒸着時のオゾン濃度の影響を検討した。蒸着は 320°C にて行い、オゾン濃度は 2.1 mol m^{-3} および 3.0 mol m^{-3} にて検討を行った。図 2.1.1-17 に単成分ガスの透過試験結果を示す。オゾン濃度を 3.0 mol m^{-3} にて蒸着を行った膜の H_2 透過率は、オゾン濃度を 2.1 mol m^{-3} にて作製した膜の 9.3 倍の H_2 透過率を示した。また、 H_2/N_2 、 N_2/SF_6 透過率比はそれぞれ 12、240 となり、透過率比

を維持したまま、透過率を向上することに成功したといえる。蒸着時のオゾン濃度を高くすることにより、蒸着するシリカ層が薄くなったためと推測される。

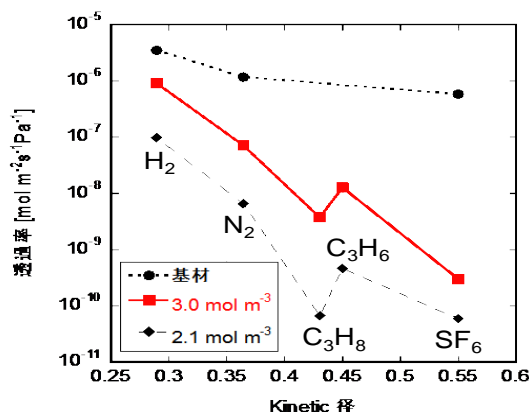


図 2.1.1-17 320°C蒸着のオゾン濃度の影響

図 2.1.1-18 に H_2/N_2 、 N_2/SF_6 透過率比の蒸着温度依存性を示す。 H_2/N_2 透過率比は、蒸着温度の上昇とともに減少し、67 から 3.4 となっている。 $Knudsen$ 拡散における H_2/N_2 透過率比は 3.7 なので、400°C蒸着では、ほとんど分離していない。また、水素透過率も $4.6 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と非常に高く、オゾンの失活により、シリカが蒸着できていない可能性が高い。200°C蒸着では、 H_2/N_2 透過率比も高く、 H_2 透過率も高い膜が得られた。一方 N_2/SF_6 透過率比は、蒸着温度の上昇と共に上昇し、320°C蒸着で最大値 110 となった。蒸着中に有機物の分解が進み、細孔径が大きくなったためであろう。 N_2 と SF_6 の分子径から考えて 4~5Å の細孔が得られたと思われる。なお、320°C蒸着での製膜の再現性は高く、有機官能基の分解温度付近で蒸着することで、安定して分子ふるい膜が得られることがわかった。

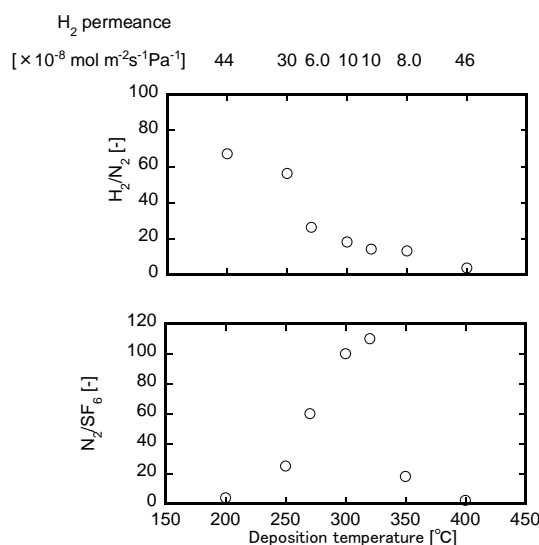


図 2.1.1-18 PrTMOS 蒸着の蒸着温度依存性

次に、MOR 膜の検討を行った。まず、CVD 処理条件での MOR 膜の熱安定性を検討した。CVD 処理は、上記 1) で検討した PrTMOS をシリカ源として用い、550°C、20 分行った。図 2.1.1-19 に、CVD 前後の XRD 測定結果を示す。CVD 処理後も、MOR ゼオライトに固有のピークが確認されたことより、CVD 処理条件での MOR

ゼオライトの安定性が示された。次に、MOR 膜の性能別に 2 種の膜の CVD 処理を行った。まず、以下に製膜方法について記す。NA-1 基材 (L : 30mm) に、MOR 粉末を種結晶として、二次成長法によって水熱合成した¹⁾。合成は 180 °C、6 h で行った。IPA/水系の PV 試験は、室温もしくは 75°C にて行った。

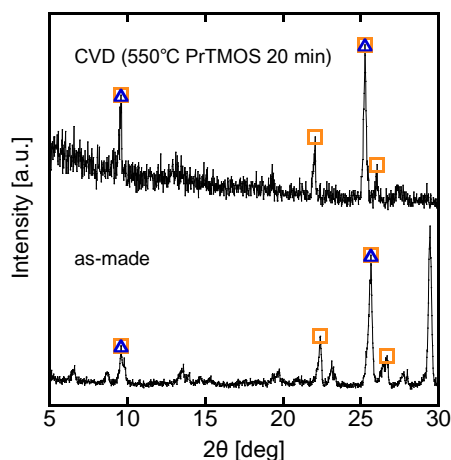


図 2.1.1-19 CVD 前後の XRD 測定結果

まず、分離係数が 4.4 と非常に低い(A)膜を 100 min、CVD 処理した。図 2.1.1-20 に処理前後の室温の PV 試験結果を示す。横軸は、供給液 IPA 水溶液の気液平衡より計算した水の活量を示している。分離係数が 31 に向上した。この時の水の透過流速はわずかに減少している。この膜では粒界が閉塞されたことにより分離係数が向上したといえる。しかし、元膜の分離係数が低すぎたため、十分な分離係数まで向上しなかったと思われる。

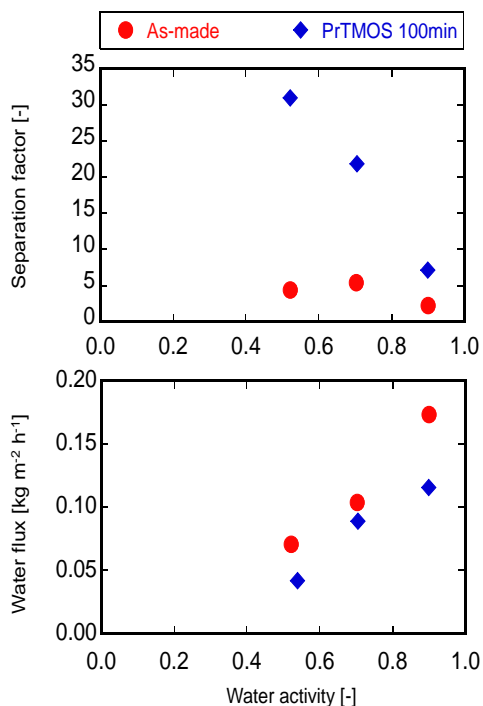


図 2.1.1-20 低性能 ($\alpha = 4.4$) 膜の CVD 前後の室温の PV 試験結果

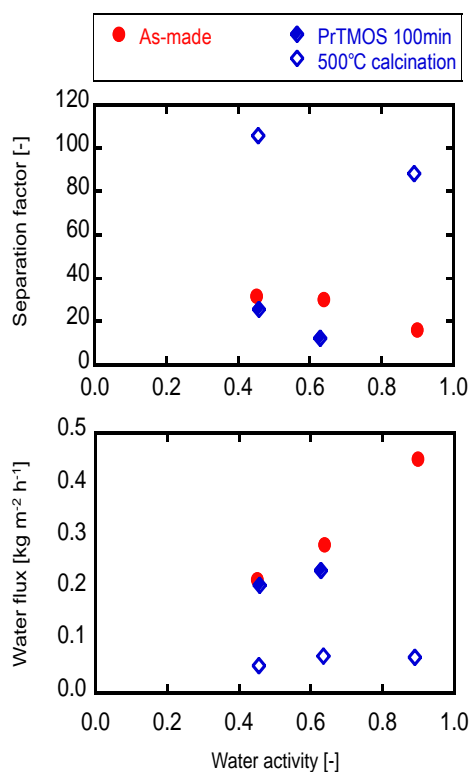


図 2.1.1-21 中性能 ($\alpha = 31$) 膜の CVD 前後の 75°C の PV 試験結果

次に、分離係数が 31 と中程度の(B)膜を 100 min、CVD 処理した。図 2.1.1-21 に処理前後の 75°Cでの PV 試験結果を示す。(A)膜とは異なり、CVD 直後には、分離係数が 31 から 25 に減少した。そこで、この膜を 500 °C、窒素雰囲気中で焼成処理した。CVD 処理 MOR 膜の焼成処理により、粒界の蒸着物が親水化することを期待した。結果を同じく図 2.1.1-21 に示す。選択性が、一度 25 まで低下したが、焼成処理により分離係数が 100 に向上した。この値は中間目標をクリアしている。そこで、焼成処理の効果を明確にするために、PrTMOS 処理 LTA 粉末サンプルを、窒素雰囲気下 500°Cで処理し検討を行った。処理前の LTA 粉末は水に沈んだが、CVD 処理後の LTA 粉末は水に浮かんた。さらに、焼成処理を行うと、LTA 粉末は水に沈んだ。これより、PrTMOS の CVD 処理では蒸着物は疎水的であり、焼成処理により親水的になったことがわかる。この現象は焼成処理前後の FT-IR による表面分析で、C-CH₃に起因する吸収が消失したことからもサポートされる。粒界にシリカ系の蒸着物を導入し、さらにその蒸着物を親水化することで、MOR 膜の水の選択性を向上させたとと言える。しかし、焼成後の水の透過率が下がっている。単純に考えると、粒界中に存在していた有機物が焼成処理にて除去されたため、水の透過流束は向上すると思われる。粒界中の透過現象は、単純な閉塞だけのモデルでなく、蒸着物の親水性、疎水性なども考慮する必要がある。以上、製膜直後の水の選択性が 31 である膜を、100min、PrTMOS にて CVD 処理し、さらに焼成処理することで、中間目標をクリアする、分離係数 100 まで向上させることができた。

(3)CVD 前後の透過比較による透過機構検討

CVD 前後のアルコール水溶液の透過試験を行った。MFI ゼオライト膜は、長さ100 mm、直径12 mm の αアルミナ基材上に水熱合成した。対向拡散 CVD 法は、膜の内側に酸素を0.2 L min⁻¹にて、膜の外側にシリカ源を45 °Cの窒素バブリングにより0.05 L min⁻¹にて供給した。シリカ源は Dimethyldimethoxysilane (DMDMOS)を用いた。N₂、SF₆の単成分ガス透過試験とエタノール水溶液 PV にて評価を行った。

まず、以下にゼオライト膜の透過の基礎式 (式 2.1.1-(4)) を示す。ゼオライト結晶中の水の移動は Langmuir 型で示し、結晶外の粒界の水の移動は活量差で表される。

$$J = -D_{\text{intra}} \frac{dC_{\text{intra}}}{dz} \varepsilon(1 - \theta) - D_{\text{inter}} \frac{dC_{\text{inter}}}{dz} \theta : \quad \text{式 2.1.1-(4)}$$

$$\text{Boundary conditions } C_{\text{intra}} = A \frac{Kp}{1 + Kp}, C_{\text{inter}} = Ba$$

J: 流束 [mol m⁻² s⁻¹], D: 拡散係数 [m² s⁻¹], z: 有効膜厚 [m], C: 濃度 [mol m⁻³], A: ゼオライト細孔中の飽和濃度 [mol m⁻³], B: 粒界中の飽和濃度 [mol m⁻³], K: ラングミュア定数 [Pa⁻¹], ε: ゼオライトの気孔率 [-], θ: 粒界面積割合 [-], subscripts: intra: 結晶中, inter: 粒界中

このモデルの特徴は、ゼオライト結晶中の水の移動は Langmuir 型で示し、ゼオライト結晶外の粒界の水の移動は膜の両側の活量差で表されることである。

MFI ゼオライト膜の CVD 処理前の N_2/SF_6 の透過率比が 13.4 であったが、20 min 処理により 28.3 と増加した。図 2.1.1-22 に、この膜のエタノール水溶液 PV 試験におけるエタノール流束と供給液エタノール活量の関係を示す。供給液エタノール活量は、供給液の蒸気圧を算出し、理想気体と仮定して評価を行った。粒界の透過を示す θD_{inter} の値が 0.20 から 0.10 と減少したことがわかる。単成分ガス透過試験、PV 試験、いずれからでも、粒界が処理されたことがわかる。しかし、膜厚を表すパラメータである z も大きくなっており、膜表面にもシリカが堆積した可能性がある。シリカ源の分解速度が速いためと思われる。次に、同じ膜を引き続き 130min、CVD 処理を行った。累計での処理時間は 150 min となる。 θD_{inter} の値は一定のまま、 z が 1.7 に増加した。CVD 処理時間を長くしても、粒界は閉塞されず、抵抗層となる部分の蒸着が大きくなったといえる。

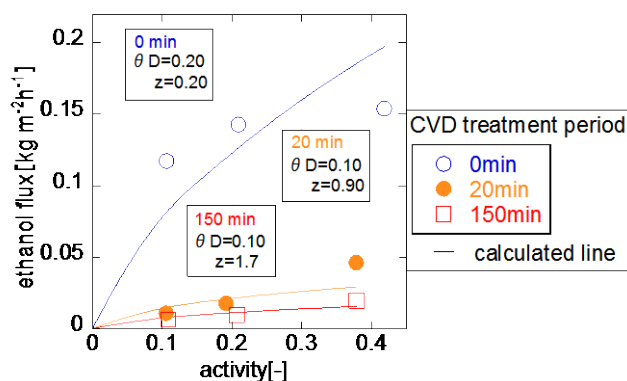


図 2.1.1-22 エタノール流束と供給液エタノール活量の関係

次に、MOR 膜の水の拡散係数の感度解析を行った。

図 2.1.1-23 に、 $z = 2.0$ [μm]、 $\theta D_{inter} = 6.5 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と固定し、 D_{intra} を $0 \sim 10 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ に変化させた時の、MOR 膜の水の透過流束を示す。横軸は、供給側の水の活量を示している。透過側の水の活量は、PV 試験を想定しているため 0 と仮定している。MOR 結晶中の水の拡散係数は不明であるが、MFI ゼオライト中のエタノールの拡散係数が、 $10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ のオーダーなので、今回は、この範囲での検討を行った。

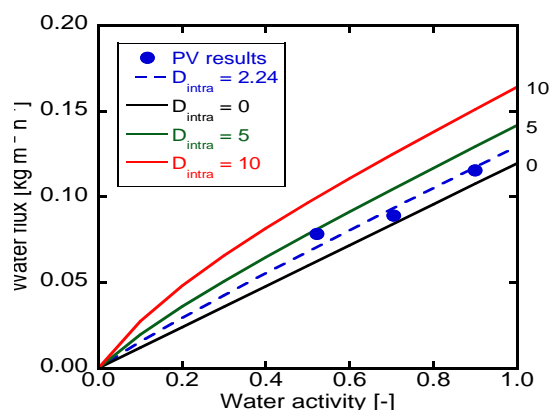


図 2.1.1-23 MOR 膜の水透過量の計算値および実験値
($z = 2.0$ [μm]、 $\theta D_{inter} = 6.5 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $D_{intra}: \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)

この条件は θD_{inter} が非常に大きく、粒界が多く、比較的緻密でない膜の例である。図 2.1.1-23 中の点は、MOR 膜の実験値である。これより、粒界が多い膜では、MOR 結晶中の水の拡散係数 (D_{intra}) の精度は必要ない。具体的には、 D_{intra} は $0 \sim 5 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ の間であれば、解析上大きな問題は無い。粒界が多い場合は、MOR ゼオライト結晶中の透過と比較して、粒界中の透過が支配的であり、MOR 中の水の拡散係数など、結晶中の移動現象の情報は、それほど重要でない。

次に、粒界が少ない膜の検討を行った。図 2.1.1-24 に、 $z = 1.0 \text{ } [\mu\text{m}]$ 、 $\theta D_{inter} = 1.0 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と固定し、 D_{intra} を $2 \sim 5 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ に変化させた時の、MOR 膜の水の透過流束を示す。今回は、粒界の割合が、図 2.1.1-23 の時と比較して 65 分の 1 と非常に緻密な膜を想定している。MOR ゼオライト結晶中の移動が主なので、供給側の水の活用が大きくなっても、水の透過流束はそれほど変化していない。Langmuir 型の吸着では、低活量の時に吸着量が大きくなり、高活量の時は、吸着部位が吸着飽和しており、吸着量が大きくなることが知られている。図 2.1.1-24 の水の透過流束も同じ傾向を示しており、モデル式が正確に計算されていることが示唆される。そして、計算線と実験値の違いは、 D_{intra} は $2 \sim 3 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と範囲を区切っても、実験値を説明できない。拡散係数の評価が重要であることが示唆される。

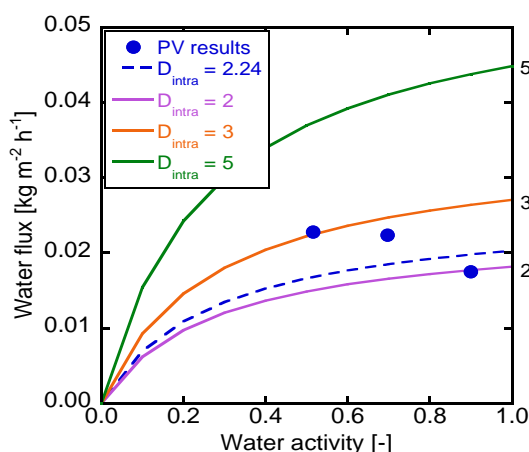


図 2.1.1-24 MOR 膜の水透過量の計算値および実験値
($z = 1.0 \text{ } [\mu\text{m}]$ 、 $\theta D_{inter} = 1.0 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $D_{intra}: \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)

(4) 最適膜構造の提案

本項目の目標は、前節で検討した、CVD 処理等による膜性能の変化を処理前後で比較することにより得られた透過機構をベースに最適膜構造を提案することである。そのため、前節で紹介した CVD 処理など、各種 MOR 膜の解析を行った。まず、フィッティング例として、図 2.1.1-25 に製膜直後は IPA 透過が測定限界以下の膜の、 70°C 、 1N NaOH 処理の影響を示す。図 2.1.1-25 中に、それぞれの膜の 2 種のフィッティングパラメータを示す。このアルカリ処理により、膜厚 z は、 $2.8 \mu\text{m}$ 一定を保ち、粒界のパラメータである θD_{inter} は、処理により、 3.2 、 6.9 、 $14 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と大きくなった。アルカリ処理により、有効膜厚は変化せず、粒界のみが大きくなっていることが、透過モデルで表現できた。処理により、選択性は、測定限界以下から、 517 、 0.2 と大

大きく減少した。粒界がある一定サイズより大きくなったため、選択性が低下したと考えられる。そこで、70°C、1N NaOH 処理2 h の膜の分離膜欠陥構造解析装置評価結果を図2.1.1-26に示す。前処理は250°C、1 h とした。0.3 nm 付近でプローブである He の透過率が減少している。これは、MOR 細孔だと推測される。一方、細孔径0.8 nm でも、透過率は $0 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ とならない。この膜は、図2.1.1-25で示すように、選択性が出現していない。粒界サイズは0.8 nm 以上あるといえる。次に、膜構造の微細観察や、粒界サイズの評価などを行った。図2.1.1-28に、各種 MOR 膜およびその後処理膜の IPA 透過係数および水選択性を示す。用いた膜の膜厚が異なるので、膜厚で標準化した IPA 透過係数を指標とした。 θD_{inter} が $5 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 以上の膜は、ほとんど、水選択性が中間目標である100を下回った。粒界の状況を示す θD_{inter} が $5 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ が、良い膜を得られる指標の一つといえる。しかし、 θD_{inter} が $5 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 以下の膜でも、中間目標を満たさない膜も存在する。今回の解析のポイントとして、 θD_{inter} は、粒界面積割合と拡散係数の積であり、粒界の幅の項目が導入されていない。なお、図2.1.1-28中では、高性能 CVD 処理膜の水選択性が低いことが示されている。前述の様に、製膜直後の水選択性が31の MOR 膜は、100min、550°C、PrTMOs 処理と熱処理を組み合わせることで、水透過性が106へと向上した。しかし、製膜直後の水選択性が1000を超える膜では、すべて、CVD 処理により膜性能が低下した。高温時に、熱膨張により膜に亀裂が入ったと推測される。プロジェクトとしては、このように高性能膜の CVD 処理は不要であるので、高性能膜の CVD 処理の検討は、ここで終了した。

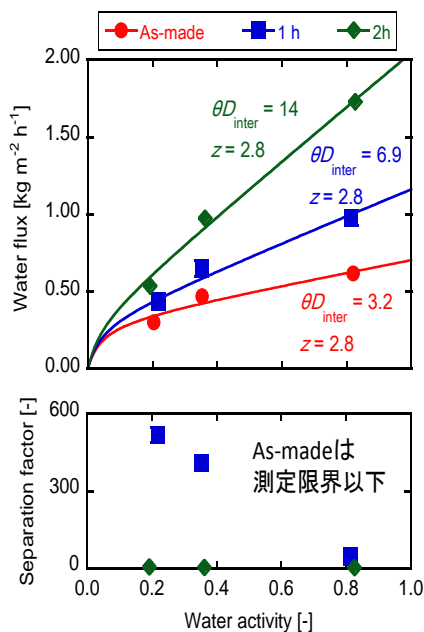


図 2.1.1-25 アルカリ処理によるフィッティングパラメータ評価

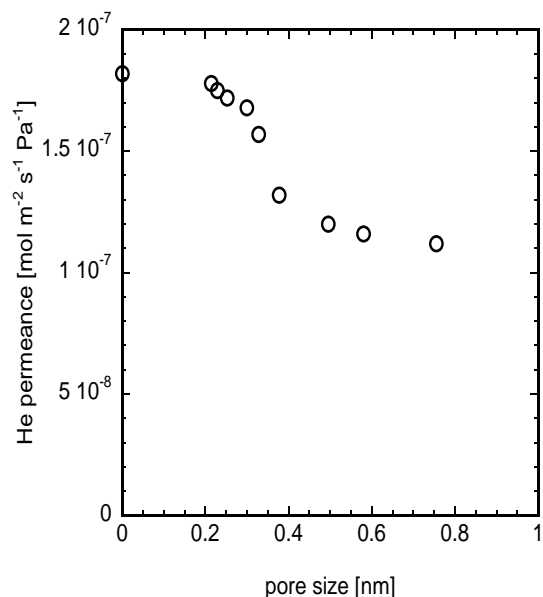


図 2.1.1-26 アルカリ処理 2 h の膜の分離膜欠陥構造解析装置評価結果

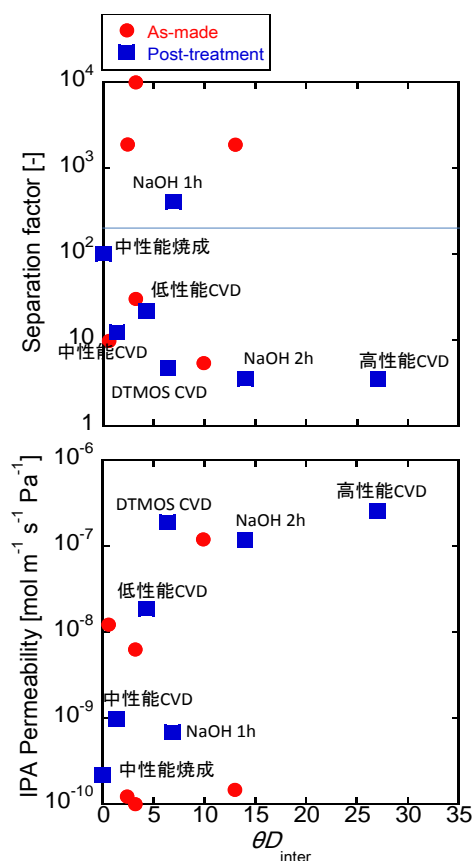


図 2.1.1-27 各種 MOR 膜および後処理後の膜のフィッティングパラメーター一覧

膜の後処理として、イオンビーム処理を行った。MOR 膜作製後、イオンビーム処理し、MOR ゼオライト構造を一部破壊する。処理前後の透過を比較することで、イオンビーム処理部分の透過が検討できる。イオンビームは、オスミウムを490eVにて、 3.0×10^{10} ions cm^{-2} ((A) 膜) もしくは 1.0×10^{11} ions cm^{-2} ((B) 膜) 照射した。図2.1.1-28にイオンビーム照射前後の PV 結果を示す。図2.1.1-28より、イオンビーム照射前後を比較すると、(A) は水分離性能が3200→2000まで下がり、水流束は0.27→0.47 $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ に上昇した。ガス透過率は H_2 : $2.92 \times 10^{-10} \rightarrow 1.23 \times 10^{-10}$ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ 、 N_2 : $3.12 \times 10^{-11} \rightarrow 2.60 \times 10^{-11}$ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ 、 SF_6 : $1.33 \times 10^{-11} \rightarrow 1.31 \times 10^{-11}$ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ とそれぞれ上昇した。(B) は水分離性能が3200→180まで下がり、水流束も0.28→0.16 $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ に下がった。ガス透過率は H_2 : $6.65 \times 10^{-10} \rightarrow 1.54 \times 10^{-8}$ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ 、 N_2 : $2.05 \times 10^{-10} \rightarrow 4.58 \times 10^{-9}$ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ 、 SF_6 : $1.33 \times 10^{-10} \rightarrow 2.71 \times 10^{-9}$ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ とそれぞれ下がった。また、XRD 測定結果より、イオンビーム照射前後によるピーク比は変化が見られなかった。よって、MOR 構造は大きくは破壊されていないことが確認できた。イオンビーム照射でゼオライト構造がアモルファス化することが知られている。そのため、新たな透過経路により水流束が増加し、ガス透過性能が低下したと考えられる。しかし、(B) 膜では水流束、ガス透過率、共に低下した。新たにできた透過経路の水の吸着性の変化と考えられる。(A) 膜の結果より、イオンビームにより作製された透過経路は、水透過選択性を示すことが明らかになった。水透

過選択性が低下した (B) 膜の透過型電子顕微鏡像を図2.1.1-29に示す。膜断面（特に中央部）に、イオンビームの軌跡と思われる筋状の像が観察される。この筋のサイズは数 nm 程度であった。この筋状の部分の水の透過が、図2.1.1-28の右側の透過性能変化といえる。

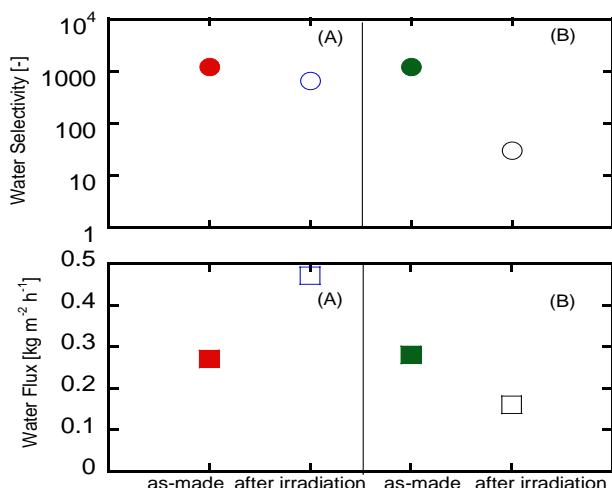


図 2.1.1-28 イオンビーム照射前後の膜性能比較結果

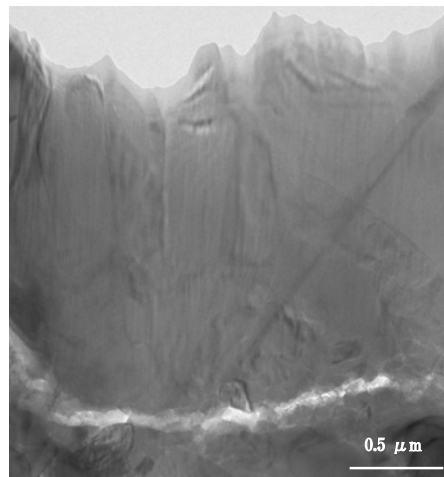


図 2.1.1-29 イオンビーム照射後の (B) 膜の断面電子顕微鏡像 (JFCC 提供)

次に、アルカリ後処理による粒界サイズの検討について記述する。 α -Alumina 基材 (ϕ : 10 mm, L: 30mm, ノリタケ製)に MOR 粉末(Si/Al=9.0)を種結晶として、二次成長法によって水熱合成した。合成ゲルは NaOH 3.93 g、NaAlO₃ 0.132 g、脱イオン水 60.0 g を 50°C にて 4 h 攪拌した。 α -Alumina 基材にはエタノールスラリー中の MOR 種結晶を塗布し、オートクレーブ中で合成ゲルとともに 180°C、6 h 合成した。得られた MOR 膜は両面にテフロンテープを用いシールし、膜外側のみがアルカリ処理されるようにした。アルカリ処理は、70°C 0.1 M NaOH 水溶液 100ml 中にて 2~60 min 行った。MOR 膜の物理的評価として、XRD 測定および SEM による表面観察を行った。また、透過性評価として、N₂ガス透過試験、水/IPA 系 PV 試験、パームポロメーターによる細孔径分布評価を行った。ポロメーターナノでは、吸着性ガス中における不活性ガスの透過性から細孔径分布を測定した。まず、アルカリ処理が IPA 水溶液 PV 結果に及ぼす影響を検討した。今回のアルカリ処理条件では、30 min までは、PV 結果がほとんど変化しなかった。図2.1.1-30に合計のアルカリ処理時間と PV 試験による水と IPA の成分透過流束の関係を示す。30 min 処理後より、IPA 成分流束が上昇し、MOR 膜が緩やかに破壊されていることが示された。合計アルカリ処理時間が 40 min となったところで、一回の処理時間を 5min から 2 min に変更した。IPA 成分透過流束は、2 min 処理時には、減少した。これは、アルカリ溶出物が大きく、2 min 処理では、膜外に拡散せずに、粒界などで再析出した可能性にて説明できる。一方、水成分透過流束は、処理時間にかかわらず、一定の割合で減少している。アルカリ溶出により MOR の表面結晶度が低下したためと思われる。次に、同じ膜のパームポロメーター測定結果を図2.1.1-31に示す。細孔径分布で、0.65 nm および 0.9

～1.0 nm のアルカリ処理時間との関係である。0.65 nm の細孔径は MOR 結晶に起因したもの、0.9～1.0 nm は、粒界に起因したものと考えられる。今回の測定で、1.0 nm より大きな細孔は観察されなかった。60 min にて0.9 nm の細孔が大きく増加している。これより、0.9 nm の粒界には水選択透過性が十分でないことが示された。一方、47 min 処理後に、0.9 nm の粒界量が減少している。しかし、IPA 成分透過流束とは対応していない。この点を検討するために、同じ膜の XRD 測定結果を図2.1.1-32に示す。0.9 nm 粒界量が減少し始めた47 min 処理時間にて、MOR の(150)面が、(020)面や(200)面と比較して、大きく減少したことがわかる。(150)面の d 値は0.4 nm と、(020)面や(200)面と比較して小さい。この(150)面に起因する小さな溶出ユニットが47 min 処理後に多く溶解したことが示唆される。この小さな溶出物が、0.9 nm の粒界に析出し、粒界サイズが減少したことにより説明できる。

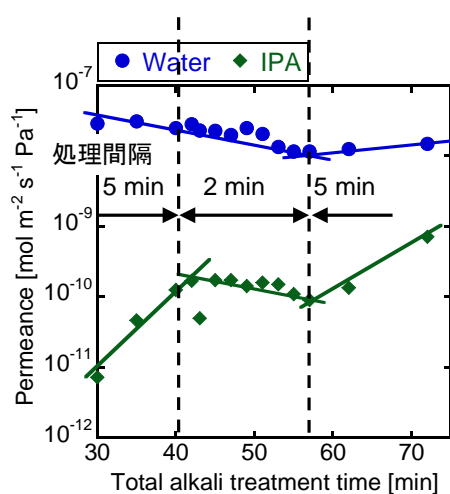


図 2.1.1-30 アルカリ処理時間と PV 試験結果

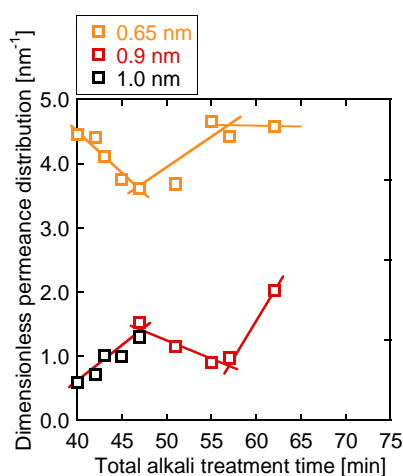


図 2.1.1-31 アルカリ処理時間と パームポロメーター結果

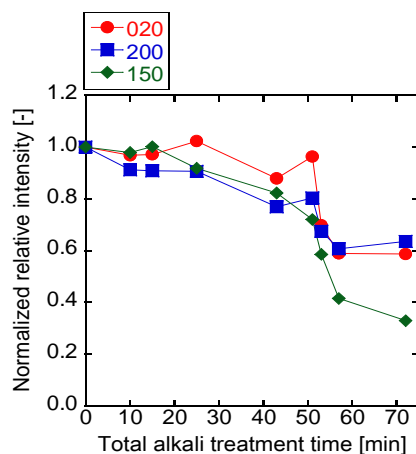


図 2.1.1-32 アルカリ処理時間と XRD 結果

(5) まとめ

「高温 CVD に用いる反応種の選定」では、イオン交換速度などをパラメータとして、propyltrimethoxysilane (PrTMOS)が最適な反応種であることを見出した。そし

て、この PrTMO を用いて「蒸着条件の最適化」として、蒸着条件を検討した。MOR 膜の後処理として、CVD 後の窒素雰囲気下 500°C 処理が重要であることを見出した。その結果、中間評価目標である分離係数 100 を超える処理条件を見出した。「CVD 前後の透過比較による透過機構検討」では、中間評価での提言に基づき、CVD を含む後処理を行い、透過機構を検討した。後処理としては、イオンビーム処理やアルカリ処理を検討した。結晶粒界と結晶中の透過を独立で記述する透過モデル式を提案し、ゼオライト膜の透過を具体的に検討した。その結果、「最適膜構造の提案」として、MOR 膜の構造として、水透過には「MOR の結晶性」、イソプロピルアルコールの選択性には「粒界サイズが 0.9 nm 以下」であることが重要であると結論した。

大阪大学

「新規な親水性ゼオライト分離膜の探索」

(1) 緒言

ゼオライトは、細孔径の異なる多種の（酸素 6、8、10、12 員環）構造を有し、多様な用途に対応できる。しかし、幅広い需要に貢献するためには、多種のゼオライト膜を実用化・工業化する必要がある。すでにモルデナイト（MOR 型）、ZSM-5（MFI 型）、Y 型（FAU 型）などの各種規則性ナノ多孔体膜合成および分離性能について論文・特許等で公表されているが、本研究ではそれ以外の新規な膜材料を探索し、合成手法および分離特性に関する基礎的データを集める。耐酸性・高透過流束・高選択性を有する膜材料の設計指針を打ち出す。本研究では、層状ゼオライト MCM-22 とリン酸塩系ゼオライト SAPO-34 の製膜に取り組んだ。

(2) SAPO-34 膜

(2)-1 SAPO-34 種結晶のサイズの影響

ゼオライト構造を有するリン酸アルミニウムやリン酸アルミノシリケートからなる親水性膜の開発を行った。SAPO-34 は図 2.1.1-33 に示すように酸素 8 員環からなる 4 Å 弱の細孔径を有するゼオライト類似化合物である。これまでに 80 nm~10 μm の均一な SAPO-34 結晶の合成手法を確立しており、今回、サイズの異なる種結晶を用いて合成した膜の構造を観察し、膜の構造と分離性能の関係について調べた。

管状アルミナ支持体(平均細孔径:0.15 μm)上に各種結晶サイズを用いて作製した膜の水/IPA 系の VP 実験の結果を図 2.1.1-34 に示す。種結晶サイズ 80 nm の膜においてのみ、水の選択的透過が確認できた。SEM 観察から合成の初期段階において 80nm 種結晶の溶解が確認できることから、支持体表面付近の核生成密度が高くなり、形成した微結晶同士のインターグロースが進行したことで膜が緻密になったと思われる。

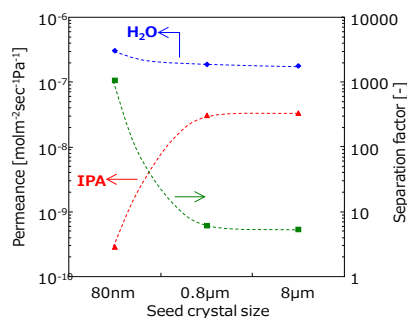
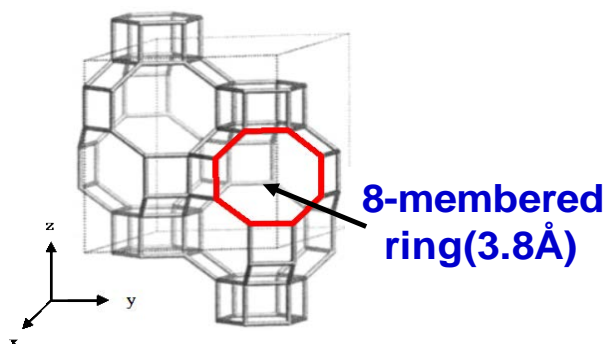


図 2.1.1-33 SAPO-34 の構造と細孔径

図 2.1.1-34 SAPO-34 種結晶サイズの water/IPA 分離特性への影響

透過温度: 110°C, 分圧; H₂O 28.4kPa, IPA 34.0kPa.
支持体: NS-1. 種結晶溶液濃度: 1.0 wt.%.

(2)-2 管状アルミナ支持体の細孔径の影響

表 2.1.1-2 に 3 種類の管状アルミナ支持体上に作製した SAPO-34 膜(種結晶サイズ 80 nm)の水/IPA 系(H₂O/IPA = 8.9/11 mol/mol)の蒸気透過(VP)実験の結果を示す。平均細孔径が 0.15 µm の支持体上に作成した膜において高い水の選択的透過(分離係数 1800 以上)が確認できた。一方その他の支持体については水の透過係数は比較的小さい値となった。支持体の細孔径が種結晶サイズより大きいと種結晶が支持体内部に入り込み、有効膜厚が増加したためだと思われる。同様に、種結晶サイズ 800nm について膜を作成したが、どの支持体においても高い分離能は確認できなかった。

表 2.1.1-2 種々の管状アルミナ支持体上に製膜した SAPO-34 膜の water/IPA 分離特性

Al ₂ O ₃ support Pore size	Permeance of H ₂ O [mol m ⁻² h ⁻¹ Pa ⁻¹]	Permeance of IPA [mol m ⁻² h ⁻¹ Pa ⁻¹]	Separation factor
NS-1: 0.15 µm	1.8×10 ⁻⁷	<1.0×10 ^{-10*}	>1800
NA-1: 0.15 µm+ 0.7 µm	3.4×10 ⁻⁸	1.4×10 ⁻¹⁰	250
NS-2: 0.7 µm	3.7×10 ⁻⁸	1.8×10 ⁻⁹	210

*below detection limit, Temperature: 110°, Partial pressure; H₂O 28.4kPa, IPA 34.0kPa. Seed crystal size: 80 nm.

(2)-3 種結晶塗布液の SAPO-34 濃度の影響

図 2.1.1-35 に種結晶塗布液の種結晶濃度の水/IPA 系 VP における影響を示す。種結晶を塗布しなかった場合、高い分離能は得られなかったことから、種結晶の存在は必須であることがわかった。種結晶塗布量が多すぎると水の透過係数は低下したが、SEM 観察からも膜厚が大きくなることを確認した。膜厚と緻密性の両方が種結晶塗布量に依存していると思われる。

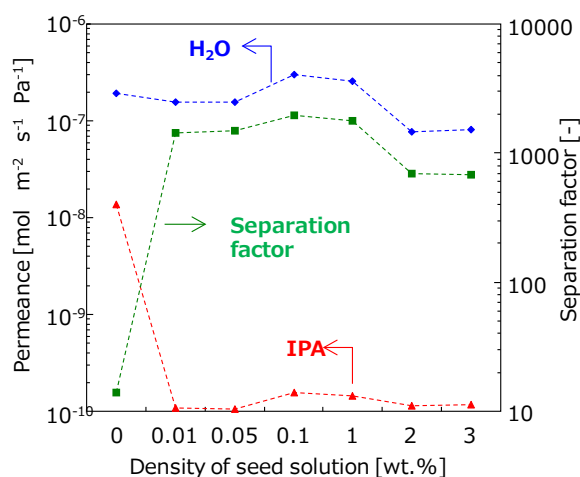


図 2.1.1-35 種結晶溶液の濃度依存性

水/IPA 透過温度: 110°C、分圧; H₂O 28.4kPa、IPA 34.0kPa.

支持体: NS-1. 種結晶サイズ: 80 nm.

(2)-4 膜の構造と透過メカニズムの関係：メタノールを用いたコーク析出による細孔閉塞

SAPO-34 膜の細孔にコークを析出させる手法を開発した。ゼオライト細孔の閉塞による蒸気透過性の変化を見ることによって、SAPO-34 膜の微細構造と水/イソプロパノール(IPA)の蒸気透過メカニズムの関係を明らかにした。

SAPO-34 ナノ粒子 (80 nm) を種結晶とした 2 次成長法により、管状アルミナ支持体(NS-1)上に SAPO-34 膜を合成した。種結晶分散エタノール溶液中の種結晶濃度、合成溶液の濃度を変更し、3 種類の膜を合成した。表 2.1.1-3 に合成条件をまとめた。

表 2.1.1-3 SAPO-34 膜の合成因子

No.	Concentration of seed-dispersed solution	x, Molar ratio of H ₂ O
A	0.1 wt%	230
B	0.1 wt%	130
C	1 wt%	77

Molar ratios of synthetic solutions: 1.0 Al₂O₃: 1.0 P₂O₅: 0.6 SiO₂: 1.8 TEAOH : x H₂O

SAPO-34 膜の断面 TEM 像を図 2.1.1-36 に示す。膜 A および B では 1-2 μm の SAPO-34 膜の形成を確認した。膜 C ではより厚い SAPO-34 層 (7-8 μm) を確認した。膜 B と比較し、膜 A ではアルミナ支持体と SAPO-34 層の間に緻密なコンポジット層の形成を確認した。

ゼオライト膜は多結晶構造であり、ゼオライトの結晶構造由来であるゼオライト細孔、粒子間空隙である非ゼオライト細孔が存在する。蒸気分離におけるゼオライト細孔および非ゼオライト細孔のそれぞれの役割を知ることは難しく、ゼオライト細孔と

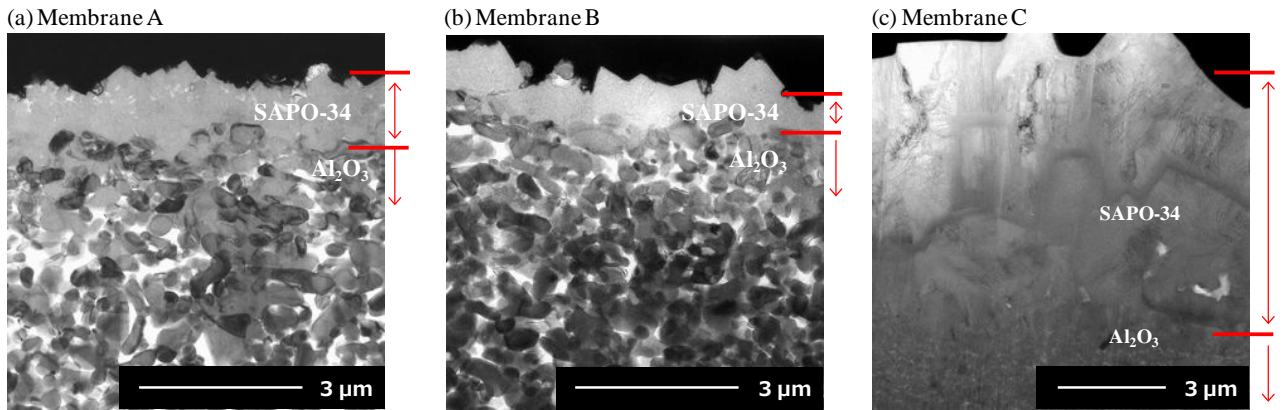


図 2.1.1-36 SAPO-34 膜の断面の TEM 像 (a) A 膜 (b) B 膜 and (c) C 膜

非ゼオライト細孔を区別し評価した報告は少ない。本研究では、メタノールを SAPO-34 の細孔内の酸点で反応させ、コーク析出させた。コーク析出前後のガス透過および蒸気透過実験を行い、蒸気透過におけるゼオライト細孔と非ゼオライト細孔の役割について考察した。

図 2.1.1-37 にコーク析出前後の単独系ガス透過実験の結果を示す。膜 A は SAPO-34 細孔径よりも大きな CF_4 の透過が確認できず、非ゼオライト細孔の存在しない膜である。一方、膜 B および C では CF_4 の透過が確認でき、非ゼオライト細孔の存在する膜である。また膜 B は膜 C よりも緻密であり、より小さな非ゼオライト細孔が存在していると考えられる。TEM 観察より膜 A および B の膜厚に差がほぼ存在しないことから、膜 B の非ゼオライト細孔は SAPO-34 層とアルミナ支持体の境界に存在すると示唆される。

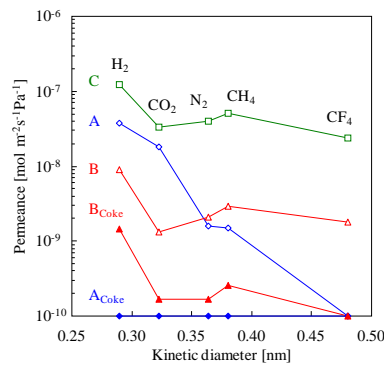


図 2.1.1-37 コーク析出前後の単独系ガス透過試験
供給側圧力: 0.3 MPa、透過側圧力: 0.1 MPa、温度: 20°C

コーク析出後の膜 A (A_{Coke}) ではすべてのガスの透過が確認できなかった。コークによりゼオライト細孔が閉塞していること、コーキング後の膜にクラックが存在しないことがわかる。コーキング後の膜 B (B_{Coke}) のガス透過係数は全体的に減少した。膜 B_{Coke} では粒子外表面 (非ゼオライト細孔) の一部にコーキングは起こっているものの、非ゼオライト細孔は完全に閉塞していない。非ゼオライト細孔へのコーキングにより、コーキング前と比較し非ゼオライト細孔の大きさが小さくなっている。

コーク析出前の膜 A-C の細孔径分布をナノパームポロメトリー (MeOH/Ar 系) により測定した。規格化した Ar の透過係数と MeOH の相対飽和蒸気圧の関係を図 2.1.1-38(a)に、Kelvin 径に換算した関係を図 2.1.1-38(b)にまとめた。膜 A および B では、MeOH 相対飽和蒸気圧が 0.05 から 0.1 の範囲で、Ar の透過係数が大幅に低下した。換算 Kelvin 径は 1 nm 未満であった。膜 A と比較し、相対飽和蒸気圧 0.1 以上の範囲での膜 B の Ar 透過係数の減少は緩やかであった。この減少幅の差が非ゼオライト細孔と考えられる。膜 C では Ar の透過が完全に低下することは無く、MeOH が凝縮できない大きさの非ゼオライト細孔が存在している。ナノパームポロメトリーによる評価は、先述の単独系ガス透過実験の結果と一致した。

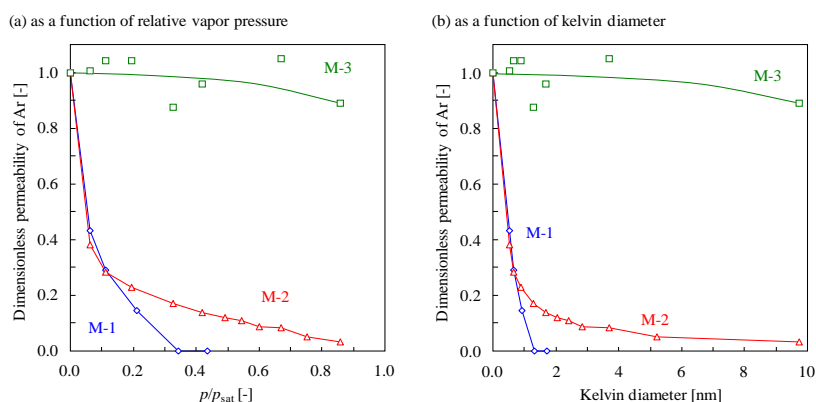


図 2.1.1-38 MeOH 蒸気を用いたナノパームポロメトリーにおける Ar の相対透過係数

コーク析出前後での SAPO-34 膜の H₂O/IPA 蒸気透過実験の結果を表 2.1.1-4 にまとめた。膜 A および B は分離係数 1000 以上を示した。非ゼオライト細孔の存在しない膜 A が示した高い分離係数は、SAPO-34 細孔による”分子ふるい作用”により説明できる。IPA の分子径 (0.47 nm) は CF₄ (0.48 nm) と同程度で、SAPO-34 細孔 (0.38 nm) を拡散することができない。一方、CF₄ が透過可能な非ゼオライト細孔が存在する膜 B の高い分離係数は分子ふるい作用では説明できない。非ゼオライト細孔への H₂O の選択的吸着により IPA の透過を阻害されたためであると思われる。一方、膜 C では IPA の透過を確認でき、IPA の透過阻害が起こっていないことがわかる。よって、非ゼオライト細孔の大きさにより、H₂O の選択的吸着による IPA の透過阻害が異なることが示された。

表 2.1.1-4 SAPO-34 膜のコーク析出前後での VP 実験結果

Membrane	Permeance [$\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$]		Separation factor
	H ₂ O	IPA	
A	4.5×10^{-7}	$< 1.4 \times 10^{-10}$	> 3200
A _{Coke}	2.5×10^{-8}	$< 1.4 \times 10^{-10}$	> 170
B	1.6×10^{-7}	$< 1.4 \times 10^{-10}$	> 1200
B _{Coke}	6.9×10^{-8}	1.1×10^{-9}	60
C	3.6×10^{-7}	2.7×10^{-8}	13

Partial pressure; H₂O 28.4 kPa, IPA 34.0 kPa, Temperature; 110°C.

コーク析出後の膜 B (膜 B_{Coke}) では IPA の透過を確認した。結晶外表面へのコーク析出により非ゼオライト細孔径が小さくなっているにもかかわらず、H₂O の選択的吸着による IPA 透過阻害が起こっていない。この結果は、非ゼオライト細孔に存在するコークにより、非ゼオライト細孔表面の親水性が低下し、H₂O の凝縮が起らなくなったことによるものと考えられる。よって、非ゼオライト細孔の大きさだけではなく、その親水性の強さが H₂O の選択的吸着による IPA の透過阻害効果に影響を与えることがわかった。

(2)-5 構造規定剤除去前後での H₂O/MeOH, EtOH, IPA 系 VP 実験の結果

膜 B と同様の手順で合成した SAPO-34 膜の焼成前後での単独系 VP 実験の結果を表 2.1.1-5 にまとめた。焼成前の SAPO-34 膜のゼオライト細孔には構造規定剤が存在し、細孔がほぼ閉塞していると考えられ、非ゼオライト細孔の寄与が極めて大きいといえる。焼成により構造規定剤が分解すると、ゼオライト細孔の寄与が現れる。H₂O と MeOH の透過係数は焼成後増加したが、EtOH と IPA はほぼ変化しなかった。H₂O と MeOH の透過係数増加はゼオライト細孔を透過可能になったことによるが、EtOH と IPA はゼオライト細孔をほぼ透過しないためであると思われる。EtOH は IPA と異なり枝分かれした構造ではない。IPA の透過係数が焼成後に微増した要因は、非ゼオライト細孔の一部に存在した構造規定剤が分解したためと考えられる。

表 2.1.1-5 焼成前後の SAPO-34 膜の単独系蒸気透過

Vapor	Permeance [mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹]	
	before calcination	after calcination
H ₂ O	2.4×10 ⁻⁸	2.0×10 ⁻⁷
MeOH	5.0×10 ⁻¹⁰	3.3×10 ⁻⁹
EtOH	7.3×10 ⁻¹⁰	8.1×10 ⁻¹⁰
IPA	6.0×10 ⁻¹⁰	6.4×10 ⁻¹⁰

Temperature; 110°C

焼成前後での混合系 VP 実験の結果を表 2.1.1-6 にまとめた。H₂O/IPA 系では焼成前後ともに IPA の透過は確認できなかった。この結果は、上述の結果とも一致する。H₂O/EtOH 系では焼成前後共に H₂O 選択性を示したが、EtOH の透過を確認した。IPA よりも分子径が小さく、また親水性も強いため、非ゼオライト細孔での透過阻害効果が小さくなったと考えられる。また、焼成により透過係数が向上した。ゼオライト細孔に拡散した H₂O の一部が非ゼオライト細孔へと拡散し、非ゼオライト細孔での EtOH の透過阻害に寄与したと考えられる。H₂O/MeOH 系では焼成前後で分離係数がほぼ変化しておらず、ゼオライト細孔、非ゼオライト細孔の両方で透過阻害が起こっていないことが確認できた。

表 2.1.1-6 焼成前後の SAPO-34 膜の混合系蒸気透過

	before calcination			after calcination		
	Permeance [mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹]		Separation factor	Permeance [mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹]		Separation factor
	H ₂ O	organic		H ₂ O	organic	
H ₂ O/MeO H	3.7×10 ⁻⁸	1.3×10 ⁻⁹	28	4.5×10 ⁻⁷	2.1×10 ⁻⁸	21
H ₂ O/EtOH	2.0×10 ⁻⁸	1.2×10 ⁻⁹	17	8.2×10 ⁻⁸	4.9×10 ⁻¹⁰	167
H ₂ O/IPA	2.0×10 ⁻⁸	<1.4×10 ⁻¹⁰	>143	1.6×10 ⁻⁷	<1.4×10 ⁻¹⁰	>1150

Feed solution; 80 wt% MeOH, EtOH, IPAaq., Carrier He gas; 50 ml/min, Temperature; 110°C

(2)-6 膜の形成メカニズム

膜形成過程でのナノサイズの種結晶の顕微鏡観察を行い、ナノサイズの種結晶が膜形成に及ぼす役割について検討した。また、種々の塗布条件(pH 等)で種付けを行い、それらが膜の緻密性へ及ぼす影響について検討した。

SAPO-34 ナノ粒子 (粒子径 80 nm) を種結晶として用いて、水熱合成を行った。種結晶の顕微鏡観察を行い、種結晶の高い溶解性を確認した。

支持体付近における膜形成は、以下のメカニズムで形成されると考えられる。

- ①種結晶のサイズや膜成長溶液への溶解度によって、形成機構が異なると考えられる。
- ②種結晶の溶解により生成した溶解種は、支持体内部に浸透し、結晶核が生成する。成長溶液からも原料供給が起これ、アモルファスゲル層が形成される。
- ③水熱合成時間の経過とともに、アモルファスゲル層が結晶化し、生成した結晶同士がインターグロースすることで膜が形成される。

80 nm のナノ結晶は膜成長溶液への溶解度が非常に大きいと思われる。そのため、支持体表面付近での核生成密度が高くなることで、均一な微結晶の生成および結晶成長が起これ、緻密な膜の形成を促進したと思われる。

(2)-7 ホウ素含有 SAPO-34 を種結晶として用いた迅速合成

「種結晶成長法」では、種結晶がそのまま結晶成長するのではなく、一度溶解し、その後核形成が起これるため、種結晶の溶解性・粒子径・塗布量が膜厚や緻密性 (透過特性) に大きな影響を与える。そこで、膜合成プロセスのさらなる短縮のため、SAPO-34 の骨格内アルミニウムの一部をホウ素に置換した易分解性種結晶「ホウ素含有 SAPO-34 ナノ粒子」(B-SAPO) を合成し、種結晶として用いた。B-SAPO は、ナノ粒子合成に適したドライゲルコンバージョン法を用いて合成した。

B-SAPO を種結晶として合成した膜の VP 結果を図 2.1.1-39 に示す。水熱合成時間 2 h で、分離係数 300~800 程度の膜が合成できた。これは、SAPO-34 を種結晶として合成した膜に比べ、高い値であった。さらに 12 h 後では、分離係数 20000 を超える膜が合成可能であった。SAPO-34 を種結晶に用いた膜に比べ、断面の SEM 観察から膜厚が薄いことがわかった。そのため水の透過係数が増加したものと考えられる。さらに、高い透過係数の要因として結晶性が考えられる。図 2.1.1-40 に B-SAPO を種結晶として合成した SAPO-34 膜の表面の SEM 観察を示す。従来膜に比べ結晶性が高い

ことがわかった。以上より、**B-SAPO** を種結晶として用いることにより結晶化の促進効果があったものと考えられる。

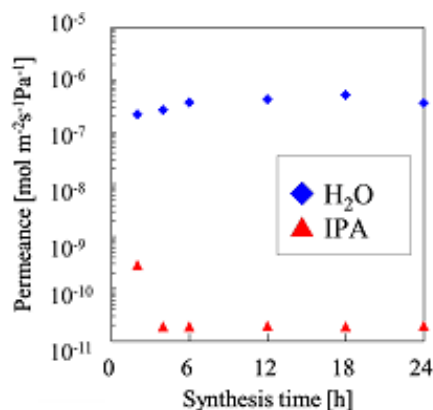


図 2.1.1-39 B-SAPO を種結晶として合成した SAPO-34 膜の水/IPA 透過係

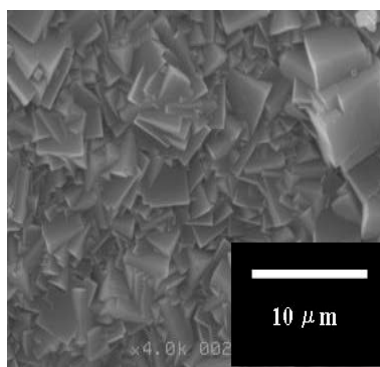


図 2.1.1-40 B-SAPO を種結晶として合成した SAPO-34 膜の SEM 像

SAPO-34 種結晶の溶解性を調べるため、水中(50 g)に結晶を 0.04 g 仕込み、密閉容器内にて 180°C、自己圧下における残存質量を測定した。B-SAPO は、1 h 後にほぼ全量水に溶解した。一方、SAPO-34 に関しては、24 h 後においても 0.01 g (25%) 以上の溶け残りがあった。よって、B-SAPO の水熱条件下での溶解速度は通常の SAPO-34 に比べ極めて速いと言える。また、固体 NMR より、溶解した B-SAPO はゼオライト骨格の微細構造を一部保持していることがわかった。よって B-SAPO は完全に溶解するのではなく、ゼオライトのナノブロックが残存し、これらが迅速な核発生に寄与していると考えられる。易分解性結晶を塩酸に完全溶解させ、それを 90°C にて塩酸を蒸発させた後に残ったアモルファス生成物は、XRD ではピークが検出されず、長周期の結晶構造は失われている。アモルファス生成物を種の代わりに用いた場合においても、SAPO-34 膜の形成が見られたことから、分解した溶液にもナノブロックが存在すると思われるので、この仮説は正しいと思われる。

以上より、易分解性種結晶を用いることによって、結晶性の高い SAPO-34 膜を迅速に合成することができた。分解後のアモルファス生成物に核生成を促進するナノブロックが存在することが示唆された。

(3) ITQ-2/MCM-22 膜

(3)-1 始めに

MCM-22 および未焼成の前駆体 (MCM-22(P)) の構造を図 2.1.1-41 に示す。MCM-22(P) は層状構造を持ち、その層間には多数の親水性シラノール基を有していることから、高い親水性を示すことが予想される。高温焼成により層間の有機物は消滅し、脱水縮合によってシラノール基同士が架橋し消滅するが、層間には図 2.1.1-41 のような構造欠陥が存在するものと考えられ、メソ細孔の存在や、層間に残存するシラノール基により、親水性を維持することが可能であると思われる。また、焼成温度を低温側に変えることにより、残存親水基の量 (親水性) を制御することができる。本研究では、残存シラノール基が透過に与える影響について調べた。

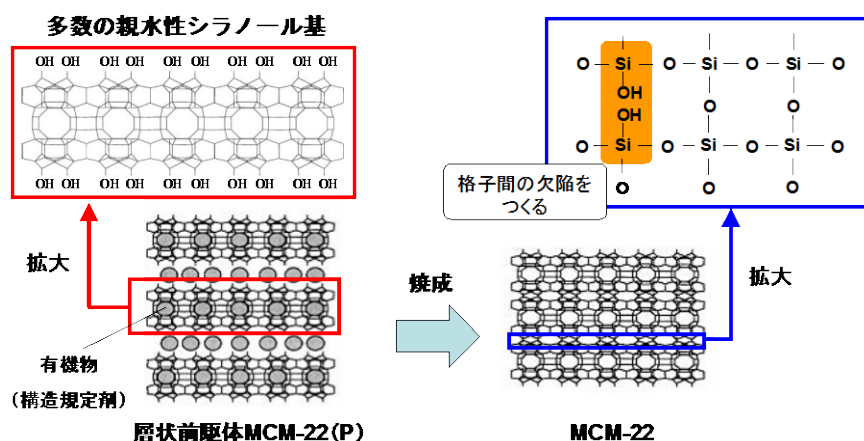


図 2.1.1-41 MCM-22 (P) および MCM-22 の構造

(3)-2 種結晶の合成と膜合成

MCM-22 前駆体を焼成して得られた MCM-22 結晶および MCM-22 を膨潤処理したのち剥離させた MCM-22(D) を種結晶として用いた。MCM-22 および MCM-22(D) を種結晶として 4 日間水熱合成を行った膜を MCM-22 膜、MCM-22(D) 膜とする。それぞれの断面および表面の SEM 像を図 2.1.1-42 および図 2.1.1-43 に示す。両膜ともアルミナ基板の表面は緻密に覆われていた。MCM-22 膜の膜厚は 20 μm 、MCM-22(D) 膜では 7 μm 程度であった。種結晶サイズの小さい MCM-22(D) を用いたことにより、膜厚が薄くなったものと考えられる。

これらの膜を 400 $^{\circ}\text{C}$ にて焼成した膜を用いて、水/酢酸系 ($\text{H}_2\text{O}/\text{AcOH} = 77/23 \text{ mol/mol}$) の蒸気透過 (VP) 実験を行った。その結果を表 2.1.1-7 に示す。MCM-22 膜では、水の透過係数は非常に小さくなった。これは、膜厚が厚いために分子の拡散阻害効果が大きくなったためであると考えられる。また MCM-22(D) 膜では、MCM-22 膜と比較し透過係数は 5 倍ほど大きいものとなった。

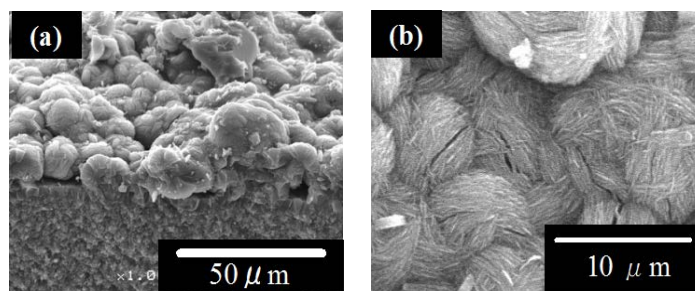


図 2.1.1-42 MCM-22 膜の SEM 像 (a) 断面 (b) 表

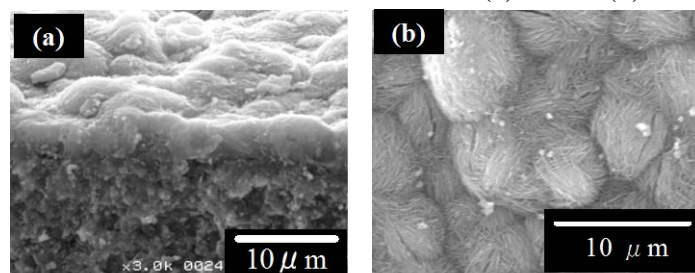


図 2.1.1-43 MCM-22(D)膜の SEM 像 (a) 断面 (b)

表 2.1.1-7 MCM-22 および MCM-22(D)膜の H₂O/AcOH 蒸気透過
分圧 H₂O/AcOH = 50 kPa/15 kPa, 温度 120 °C

Seed crystal	synthesis time [day]	Permeance [mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹]		α
		H ₂ O	AcOH	
MCM-22	4	8.5×10 ⁻⁹	1.8×10 ⁻¹⁰ *	> 46
MCM-22(D)	4	4.3×10 ⁻⁸	5.7×10 ⁻¹⁰	76

* below detection limit

(3)-3 焼成温度の違いによる水/酢酸分離性能への影響

図 2.1.1-44 に各焼成温度で作製した MCM-22(D)膜を用いた水/酢酸系 (H₂O/AcOH = 77/23 mol/mol) の VP 実験の結果を示す。400°C で焼成した膜において、水の選択的透過(分離係数=75)が確認できた。MCM-22/ITQ-2 膜が親水性を示したことから、400°C で焼成後も水酸基が結晶内および外表面に残存するものと思われる。焼成温度が低温(300-350°C)の場合、透過係数が小さいが、これは、膜の細孔中に構造規定剤(HMI)が残存しており、分子の透過が阻害されたものと思われる。

一方、焼成温度が高温(450-500°C)の場合、分離性能は失われた。これは、水酸基の量が減少したことでゼオライトの結晶間空隙が大きくなったことが考えられる。

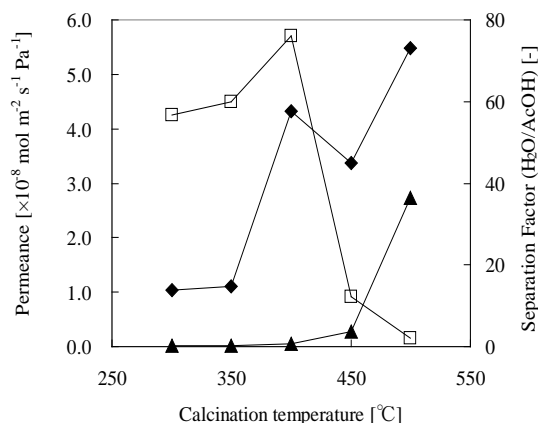


図 2.1.1-44 MCM-22(D)膜の焼成温度が水/酢酸の分離性能に与える影響
温度 120 °C 種結晶溶液濃度 1 wt%. 合成時間 4 日

宇都宮大学

多孔質支持体を用いた MFI 型膜等の製膜およびシール法の研究

(1)多孔質金属支持体上へのゼオライトの均質な合成法の検討

規則性ナノ多孔体の膜化を成功させるためには、支持体の選択、シール法の検討、合成方法の最適条件の探索が重要である。特に、高度な分離が必要になる場合や高温分離操作が必要になる場合には支持体の選択やシール法が、分離プロセスの成否を左右することになる。この問題を解決するために、耐熱性の支持体として多孔質ステンレスを用い、シール法としてテーパ構造を利用することで、高温下での分離を実現するための有効策の実現を目指す。これは、図2.1.1-45に示したようなテーパ・シールすなわち金属を利用して“かしめる”ことで密着させるシール技術であり、これによりゴム系、カーボン系のシール材が不要となるので、耐熱性や耐溶媒性は問題とならない。そこで、平成21～23年度には、その課題である多孔質金属支持体上へのゼオライトの均質な合成方法の確立に取り組んだ。

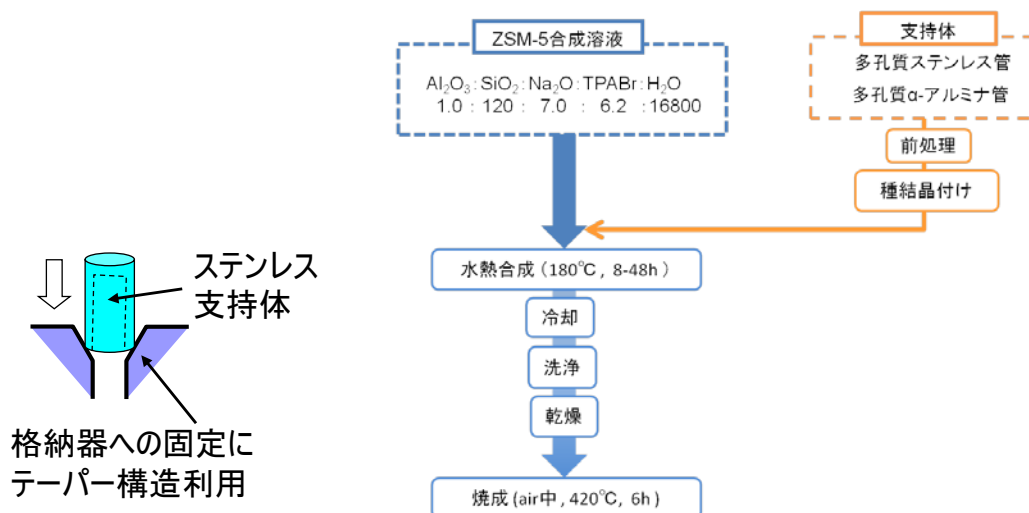


図 2.1.1-45 金属支持体を利用したテーパ・シールの模式図

図 2.1.1-46 ZSM-5 膜作製手順

図 2.1.1-46 に ZSM-5 膜の作成手順を示した。合成溶液は、蒸留水、水酸化ナトリウム、テトラプロピルアンモニウムブロミド(TPABr)、オルトケイ酸テトラエトキシシラン (TEOS)をモル組成 $\text{SiO}_2 : \text{NaOH} : \text{TPABr} : \text{TEOS} = 1 : 0.008 : 0.36 : 1.87$ となるように混合し、Seed Gel を調製した。次に、蒸留水、colloidal silica ($\text{SiO}_2 = 30.5 \text{ wt.}\%$)、硝酸アンモニウム九水和物を混合し、Seed Gel を加えてモル組成 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{TPABr} : \text{H}_2\text{O} = 1.0 : 120 : 7.0 : 6.2 : 16800$ とした溶液を攪拌して ZSM-5 合成溶液を調製した。

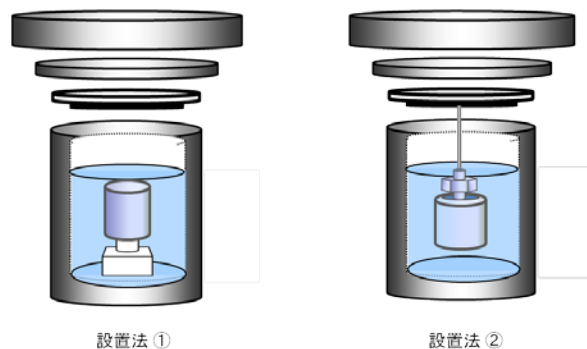


図 2.1.1-47 支持体設置方法

次に ZSM-5 膜の合成は次のように行った。キャップ形の多孔質ステンレス管（外径：8 mm，内径：5 mm，平均細孔径：500 nm）の外側に種結晶 (ZSM-5 粉末) を擦り込み、種結晶付けを施した支持体をテフロン内筒付のステンレス製オートクレーブ中に合成溶液とともに入れ、180°C の恒温槽内で所定時間静置し水熱合成を行った。ここで、本研究では図 2.1.1-47 に示す 2 種類の支持体の設置法について比較を行った。合成後の ZSM-5 膜表面の SEM 画像を図 2.1.1-48 示す。設置法①で作製された膜では支持体上面に合成溶液中で生成した結晶が降り積もっているが、設置法②（逆さ吊り法）では支持体上面の膜形態は側面と同様であり、より均質な膜化が可能なことがわかった。Y 型ゼオライト膜の合成でも SEM 観察および XRD の結果から、Y 型結晶が多孔質ステンレス支持体上に合成されていた。

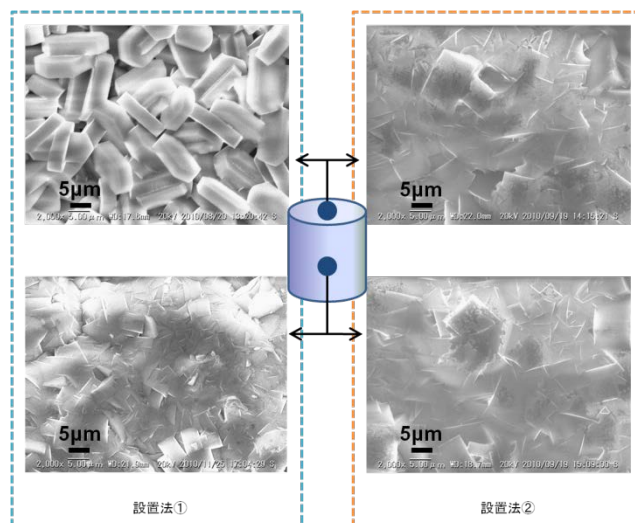


図 2.1.1-48 設置法による膜表面の違い(ZSM-5 膜)

これまでのところより良い合成条件は、85℃、36時間であった。以降、後者の設置法を採用した。

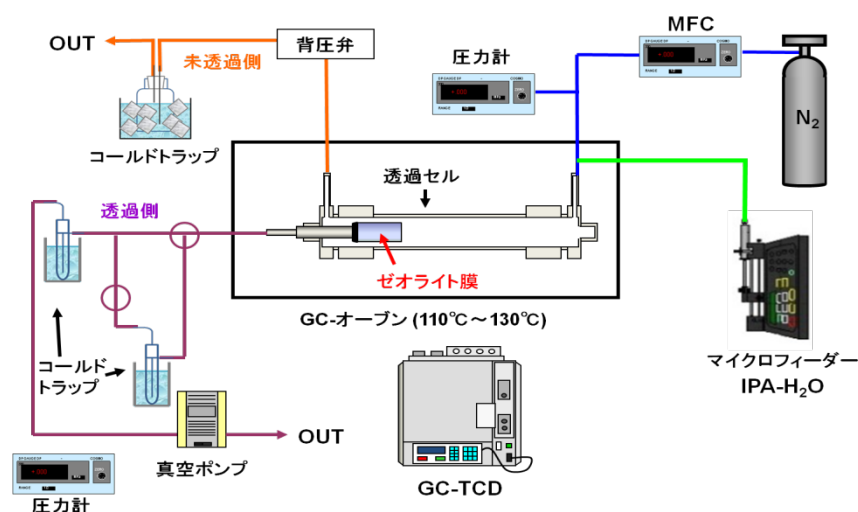


図 2.1.1-49 蒸気透過試験装置

ステンレス支持体上に 180℃で 48 時間合成し、420℃で焼成した ZSM-5 膜と 80℃、36 時間で作製した Y 型ゼオライト膜を用いて、蒸気透過法(Vapor Permeation, VP)による IPA 脱水試験を行った。図 2.1.1-49 に VP 試験装置の概略を示す。透過セルは空気オープン内に設置した。ゼオライト膜の外表面側から 80 wt.% IPA-H₂O 混合物とキャリアガスとしての N₂ ガスを供給した。N₂ ガスおよび IPA-H₂O 混合物の供給量はマスフローコントローラー(MFC)とマイクロフィーダーによって制御した。透過側は真空引きし、透過物はコールドトラップによって回収し、その重量から透過流束[kgm²h⁻¹]を算出し、組成はガスクロマトグラフによって分析した。膜の分離係数 α は A(H₂O)と B(IPA)の 2 成分系の場合、次の式 2.1.1-(5)で表される。

$$\alpha = \frac{(Y_A/Y_B)}{(X_A/X_B)} \quad \text{式 2.1.1-(5)}$$

ここで、 X_A, X_B および Y_A, Y_B は供給側と透過側の A, B 成分の重量分率もしくはモル分率である。

VP 試験の結果、ZSM-5 膜では、水/IPA の分離係数は 120 を超え、水蒸気透過度は 5.4×10^{-8} mol/(m² s Pa) であった。一方、Y 型ゼオライト膜では、分離係数は 40、水蒸気透過度は 6.9×10^{-7} mol/(m² s Pa) であった。Y 膜については欠陥が残存したことによるものと思われる。

IPA 水溶液の脱水において、中間目標値である水透過度 8×10^{-8} mol/(m² s Pa) (= 0.52 kg/m² h、差圧 105 Pa)、分離係数 100 に対して、ZSM-5 膜はほぼ達成し、Y 型膜は分離係数が不十分であった。

以上、膜技術においてシール技術は重要であり、本研究で提案するシール法は簡便で

シール性も良好である。ただ製膜が困難とされる金属上への膜化が問題であるが、均質な膜形成が見込める“逆さ吊り法”は、有望であることを示すことができた点は大きな成果と考える。

(2) Y型膜等の製膜および濃縮プロセスに関する研究

平成24～25年度は、実証化試験を支援する観点から、Y型膜等の製膜および濃縮プロセスに関する研究として、分離プロセスの解析についても研究を進めた。

まず、イソプロピルアルコール濃縮プロセスとして非透過物循環型蒸気透過試験装置を製作し、イソプロピルアルコール濃縮過程を解析する。使用するY型（FAU型）等については、基本分離性能を浸透気化および蒸気透過試験にて明らかにし、装置性能との関係を検討する。イソプロピルアルコール循環濃縮プロセスにおいて、2段階分離法として性能の異なる2種類の膜、あるいは操作条件の変更を利用して濃縮の高速化を検討する。加えて、膜性能、操作条件などの諸因子が分離性能へ及ぼす影響を試験し、濃度分布や流量の影響を解析した。

(2)-1 VP（Vapor Permeation）試験

供給流量を0.02 ml/minから1.0 ml/minまで増加させてVP試験を行い、供給流量の変化が膜の透過・分離特性にどのような影響を及ぼすのかを調べた。なお、供給側の圧力は大気圧であり、試験はすべて同一の膜と80 wt.%のIPAを用いて120℃で行った。図2.1.1-50に混合物供給流量と膜の透過・分離特性の関係を示す。供給流量0.02～1.0ml/minの範囲において、流量の増加に伴って透過流束および分離係数は増加した。Y型ゼオライト膜のように選択性と透過流束が共に高い膜では供給量が不足した場合、膜の表面付近において透過成分が枯渇して膜の両側の分圧差が減少する。これは、濃度分極による透過流束の減少となって、透過流束が原料濃度に対して本来得られる値よりも小さくなる。供給流量を増加させると、セルの体積は一定なのでセル内の供給流速が増加するので濃度分極が緩和され、膜近傍の水濃度が増加することで透過流束が向上したものと考えられる。このことは、各成分の透過流束と供給流量との関係を示す図2.1.1-51から、水の流束は増加し、IPAの流束が減少していることから裏付けられる。

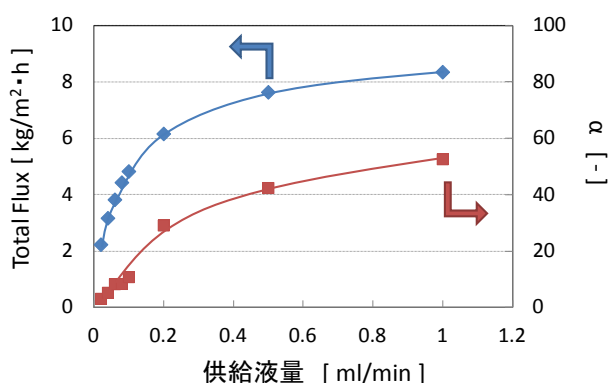


図2.1.1-50 供給流量と透過流束および分離係数との関係

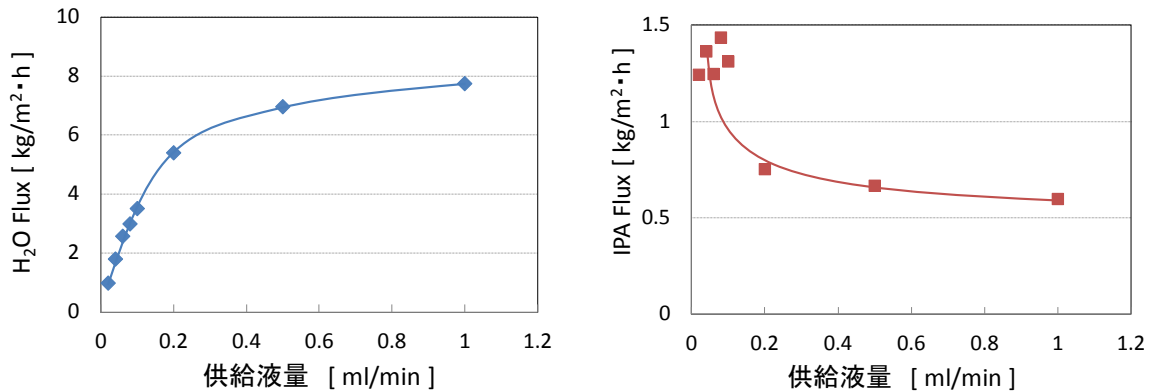


図 2.1.1-51 供給流量と水（左）および IPA（右）の透過流速との関係

IPA濃度50、70、80、95、99.7wt.%の供給液を用いて、一定の温度120°CにおいてVP試験を行い、膜性能の原料濃度依存性を調べた結果を図2.1.1-52に示す。原料中の水濃度の増加とともに水の流速は増加し、IPAの流速は減少した。膜の透過の駆動力は各成分の膜の供給側と透過側の分圧差である。従って、原料中の水濃度の増加によって供給側の水の分圧が増加するとともに、IPAの分圧が減少したため、このように挙動を示したと考えられる。パーミアンスの供給原料濃度依存性を見ると、水のパーミアンスは50 wt.%までは供給原料中の水濃度の上昇とともに増加し、その後一定になる傾向があった。IPAのパーミアンスは供給原料中の水濃度の0 wt.%から5 wt.%への増加によって減少し、その後ほぼ横ばいになった。しかしながら、パーミアンスは膜に対する分子の吸着性および拡散性によって決まるので、温度が一定ならば、本来一定の値(真のパーミアンス、 Π_{true})を取るはずである。このパーミアンスの濃度依存性は、濃度分極がその原因となっている可能性がある。原料中の水の絶対量が少ないと膜付近の水濃度が低下し、駆動力である分圧差が低下することで透過量が減少する。

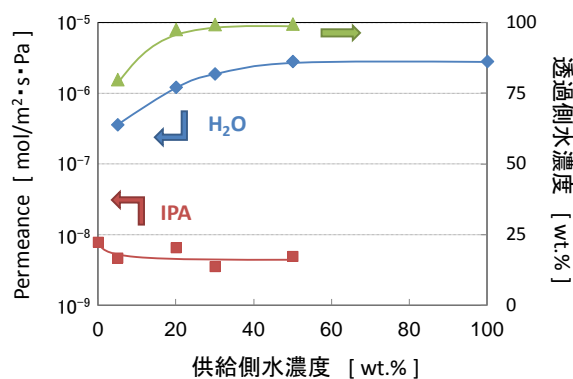


図 2.1.1-52 供給原料濃度と水および IPA のパーミアンスおよび透過側水濃度との関係

一方で、見かけのパーミアンスの算出には原料バルク濃度から求めた分圧差が用いられるので、その値は小さく見積られる。その様子を図2.1.1-53を使って説明する。ゼオライト膜中の水蒸気透過は高分圧 $p_{H_2O,b}^{(h)}$ 側から低分圧 $p_{H_2O,b}^{(l)}$ 側へ起こるが、実際

には図のような分布が形成されているはずである。

水の流束は、

$$\begin{aligned} Flux \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right] &= \Pi_{app.} (p_{H_2O,b}^{(h)} - p_{H_2O,b}^{(l)}) \\ &= \Pi_{true} (p_{H_2O,m}^{(h)} - p_{H_2O,m}^{(l)}) \end{aligned} \quad \text{式2.1.1-(6)}$$

のように定義されるから、 $\Pi_{app.} < \Pi_{true}$ となるであろうことは容易に推定される。

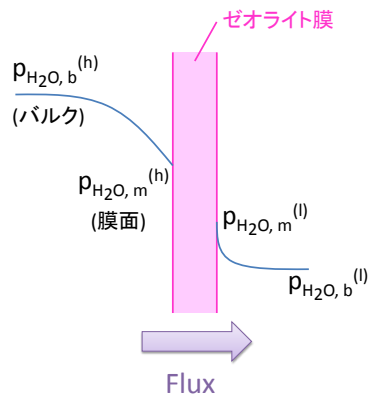


図 2.1.1-53 ゼオライト膜近傍における分圧分布

(2)-2連続VP試験

分離膜セルに供給される水の量がゼオライト膜を透過する水の量より大きい条件でVP試験を行う場合、製品濃度 (99.96 wt.%)のIPAを得るためには未透過物を繰り返し分離にかける必要がある。ここでは未透過物を供給液中に循環させることでIPAの濃縮を行う連続VP試験を行い、供給液中のIPA濃度の経時変化を追跡するとともに、より効率的にIPAの濃縮を行う方法の検討を行った。図2.1.1-54に連続VP試験装置の概略図を示す。供給液は恒温槽中に導入する前にリボンヒーターで120℃に加熱し、供給液量 1ml/minで分離膜セル中に供給した。膜の内側は真空引きし、膜を透過した物質はエタノールを冷媒として用いたコールドトラップで回収した。透過物の分析はガスクロマトグラフで行った。未透過物は供給液中へ戻し、供給液の組成は密度計(京都電子工業、DA-640)を用いて15分ごとに測定した。試験は110℃において8時間行った。

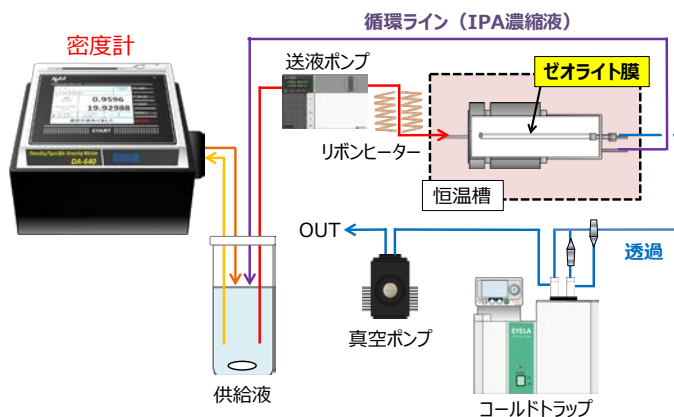


図 2.1.1-54 循環式連続 VP 試験装置

図2.1.1-55に連続VP試験における供給液中のIPA濃度の経時変化を示す。8時間の試験で供給液中のIPA濃度は 80 wt.% から95 wt.% に増加した。濃縮速度は徐々に減少しており、IPA濃度が目標である 99.96 wt.% 以上に達するには長時間の運転が必要とされることが予想できる。この濃縮速度の減少は供給物中の水濃度の低下による透過の駆動力の減少およびより顕著な濃度分極の発生が原因だと考えられる。

連続VP試験でIPA濃縮に要する時間は当然、より透過流速が大きく、選択性が高い膜を使用することで短縮できる。しかしながら、ゼオライトの種類が同じ場合には透過流速と分離係数はトレードオフの関係にあることが一般的であり、そのような高性能の膜を作製することは非常に困難である。そこで、図2.1.1-56に示すような中流束、高分離係数の膜と高流束、低分離係数の膜を組み合わせた2段膜分離プロセスでIPAをより短時間で濃縮することをシミュレーションで明らかにした。

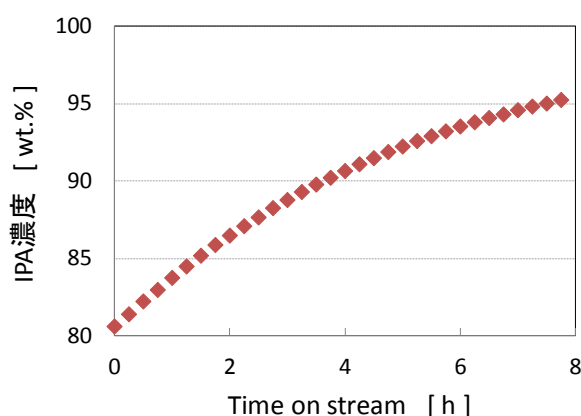


図 2.1.1-55 連続 VP 試験における供給液中の IPA 濃度の経時変化

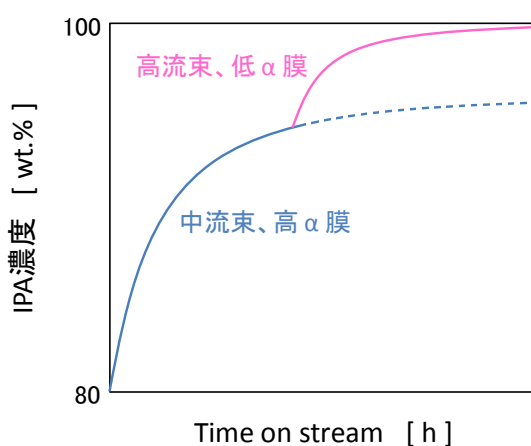


図 2.1.1-56 2 段膜分離プロセス

(2)-3VP脱水過程における濃度分極と透過流速

分離膜の性能を最大限に引き出すためには、極力濃度分極の影響を小さくできる運転条件や分離膜セルのデザインを行う必要がある。ここでは、操作パラメータや膜セ

ルの形状を変更した場合の透過挙動を数値計算によって求め、最適な運転条件および分離膜セル形状の検討を行った。

図2.1.1-57にVP脱水過程のモデル化および解析に用いた分離膜セルの概要を示す。管状ゼオライト膜の直径は2.2 mmで一定とし、膜長Lやセルの内半径 R_c 、供給流量、温度、圧力、膜のパーミアンス、供給物のセル内での速度分布の有無を設定して、各条件における水およびIPAの透過量とセル内の濃度分布を計算によって求めた。計算値は一部の条件について実測値と比較し、モデルの妥当性を確認した。

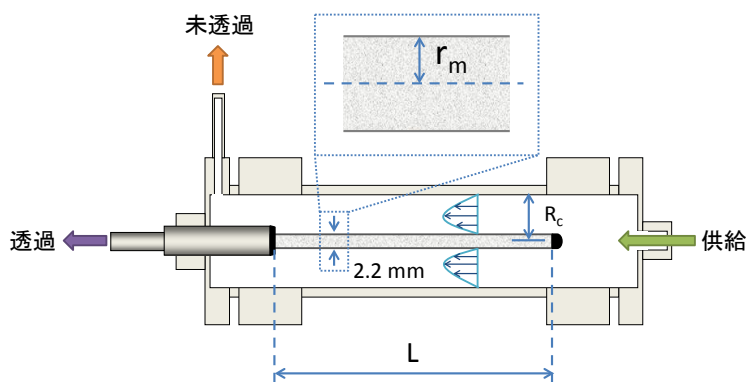


図 2.1.1-57 分離膜セルのモデル化

VP試験において、供給流量は0.02～1.0 ml/minの範囲で変化させた。これらの流量における管内の流れは層流であり、本研究で使用した分離膜セルのような二重管内における層流の無次元流速分布は次式で表される。 x はセルの半径方向の位置であり、 $x = K + r/R_c$ で表される。 K は内管半径と外管半径の比(r_m/R_c)であるので、 K 又は1の点で、 $f(x) = 0$ となる。

$$f(x) = \frac{u(x)}{\bar{u}} = \frac{2 \left\{ 1 - x^2 - (1 - K^2) \frac{\ln x}{\ln K} \right\}}{\left(1 + K^2 + \frac{1 - K^2}{\ln K} \right)} \quad \text{式2.1.1-(7)}$$

直流れ中への拡散の基礎式は 式 2.1.1- (8)で表される。

$$u \frac{\partial c_A}{\partial z} = \frac{D_{AB}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) \quad \text{式2.1.1-(8)}$$

式2.1.1-(7)、式2.1.1-(8)に基づいて数値計算を行った。図2.1.1-58に計算結果と実験結果の比較を示す。なお、パーミアンスの値はそれぞれ水とIPAの単成分透過によって得た実験値を用いた。水、IPAともに供給流量が少ない領域では比較の実測値と計算値のずれが大きくなっているが、計算値は実測値と良く一致しており、作製したモデルが実際のセル内での移動現象に近い状況を再現できていることを示している。

全流束は原料供給量に依存しているが、これは駆動力としての分圧差によるものである。膜セル半径方向に濃度分布が生じているのであるから、分圧差としては、膜面での実効値を用いるべきである。

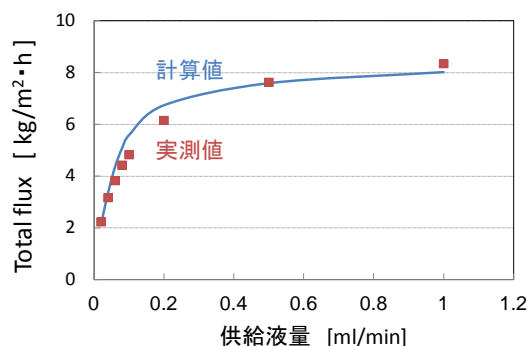


図 2.1.1-58 実験値と計算値の比較 (全透過流束の供給流量依存)

実際にその濃度分布の変化の様子を計算した結果を図 2.1.1-59 に示したが、供給流量が小さいほど、膜面近傍の濃度が低下していることがわかる。

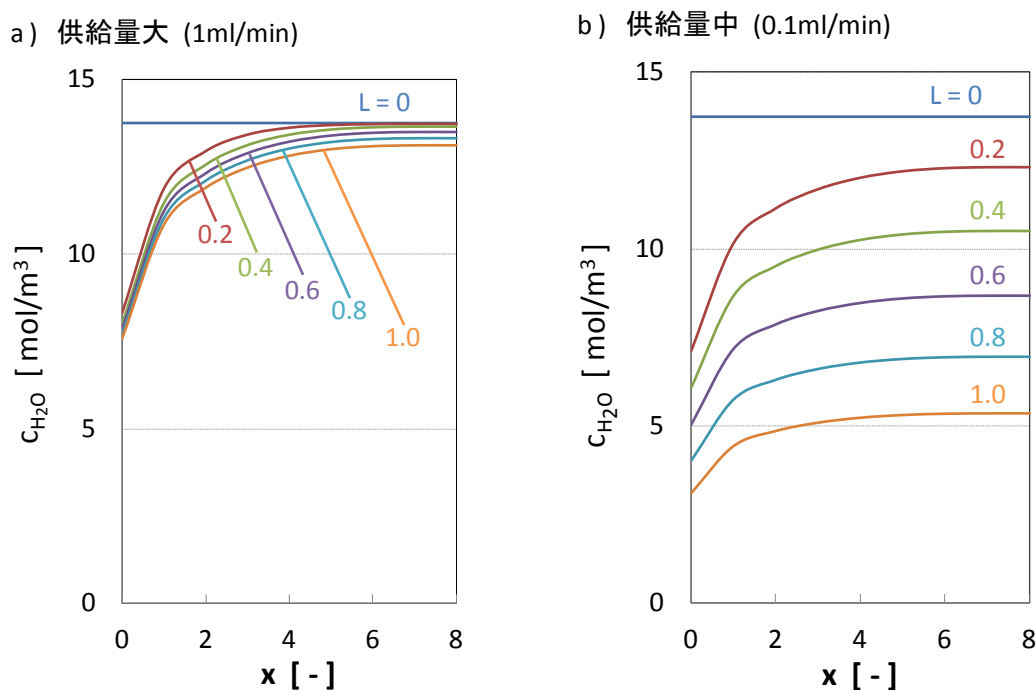


図 2.1.1-59 膜セル内の水の濃度分布 (計算結果)

(3)まとめ

まず、多孔質支持体を用いたMFI型膜等の製膜およびシール法の研究では、“金属かしめ”法によるシールを実現するために必要な多孔質金属支持体上へのゼオライトの均質な合成方法の確立に取り組んだ。その結果、本研究で案出した“逆さ吊り法”によって均質な膜形成が可能なことを示した。

次に、Y型膜等の製膜および濃縮プロセスに関する研究では、非透過物循環型蒸気透過

試験装置を製作し、イソプロピルアルコール濃縮過程を解析した。IPA 濃度の経時変化を 8 時間にわたって追跡したところ、供給液中の IPA 濃度は 80 wt.% から 95 wt.% に増加していったが、濃縮速度は徐々に減少した。この濃縮速度の減少は供給物中の水濃度の低下による透過の駆動力の減少およびより顕著な濃度分極の発生が原因だと考えられた。そこで、VP 脱水過程を速度および濃度分布を考慮した数学モデルによって記述し、解析および実験結果との比較を行った結果、計算値は実測値と良く一致したことから、実際のセル内でも濃度分極が生じて実質の透過流束が低下したためであることが裏付けられた。こうした濃縮速度低下の対策として、2 段階法つまり後半の高濃度 IPA 領域（水濃度が低い）には、分離係数は低くとも高いパーミアンスを有する性能の膜を利用することで、水分離速度が高まり IPA 濃縮速度を向上させることのできる方法を提案した。

山口大学

規則性ナノ多孔体としてフォージャサイト（FAU）、ZSM-5(MFI)およびモルデナイト（MOR）型ゼオライト膜を取り上げ、イソプロピルアルコール脱水と酢酸脱水のための短尺分離膜の水熱合成条件（反応温度、圧力、原料組成、濃度等）の検討を行い、分離性能の優れた膜の最適製膜条件を明らかにし、膜モジュール化のための検討を支援した。

(1) FAU の製膜と透過物性評価

FAU 型について、透過流束の大きな膜を得ることを目的に製膜条件を種々検討した結果の一例を表 2.1.1-8 に示す。Y 型の製膜温度を従来法の 100℃から、110℃さらに、合成初期に 140℃にあげることにより製膜を薄膜化して透過流束を向上させることができ、イソプロピルアルコール脱水性能は 105℃で透過度 $2.7 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、分離係数 830 となった。

表 2.1.1-8 Y 型膜の水/エタノール(10/90 wt%)の浸透気化分離性能（75℃）

Membrane	Synthesis process		Total time (h)	PV performance	
	Temp. (° C)	Time(h)		Flux (kg/(m ² h))	Separation factor
M1	100	6	6	2.56	130
M2	110	6	6	5.06	220
M3	140, 100	1.5, 3	5	4.70	270
M4	100, 140	3, 1.5	5	1.50	75

(2) ZSM-5(MFI)膜の製膜と透過物性評価

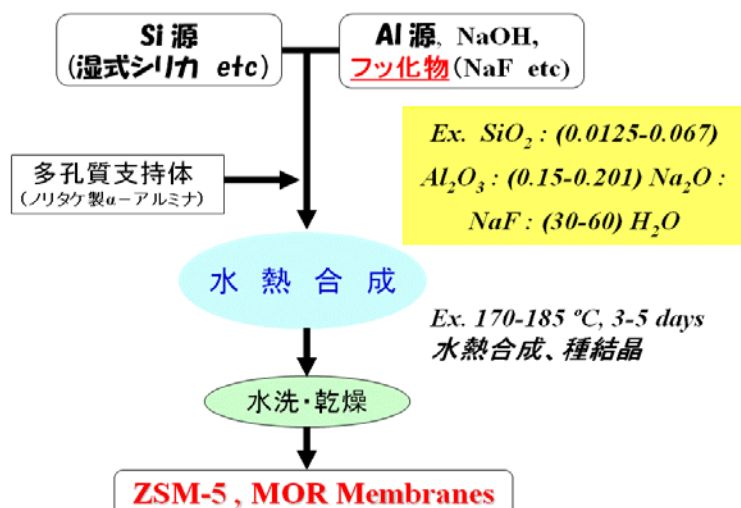


図 2.1.1-60 F イオン含有ゲルでの ZSM-5 膜製膜手順

原料ゲルの Si/Al 比をかえて MFI 膜を合成し、その製膜条件を検討した。MFI 型ゼオライトは、一般には骨格の Si/Al 比が大 \sim ∞ の疎水性ゼオライトで、水/有機液体分離系で高い有機物選択性を示すことが報告されているが、Si/Al 比を小さくすれば親水性が高まることから、耐酸性の水選択透過性が期待できる。ここでは、高価なテンプレートであるアンモニウム塩に代わりフッ化物イオン含有の原料ゲルを用いて MFI 膜を合成した。

図 2.1.1-60 に示した製膜手順で原料ゲルの Si/Al 比をかえて MFI 膜を合成し、その膜構造と製膜条件を検討した結果、膜はこれまでに無い針状結晶の MFI 型ゼオライトからなり、高い水透過性を示すことが明らかになった。

製膜実験は、ケイ素源（テトラエトキシシラン、湿式シリカ、コロイダルシリカ等）、アルミ源（硫酸アルミ、塩化アルミ、硝酸アルミ等）、水酸化ナトリウム、フッ化アンモニウム、フッ化リチウム又はフッ化ナトリウム、臭化又は水酸化テトラプロピルアンモニウムと水を原料として、オートクレーブ中 170 - 185°C で種結晶を塗布した多孔質支持体上に製膜した。テトラプロピルアンモニウムを用いた場合は 500°C で 20 時間空气中焼成してテンプレートを除去した。

図 2.1.1-61 に原料モル比 SiO₂:0.067Al₂O₃:0.201Na₂O:NaF:50H₂O、180°C 48 時間で製膜した ZSM-5 膜の SEM 写真を示す。針状の MFI ゼオライトの多結晶膜が支持体上に緻密に形成されており、膜厚は約 10 μ m であった。

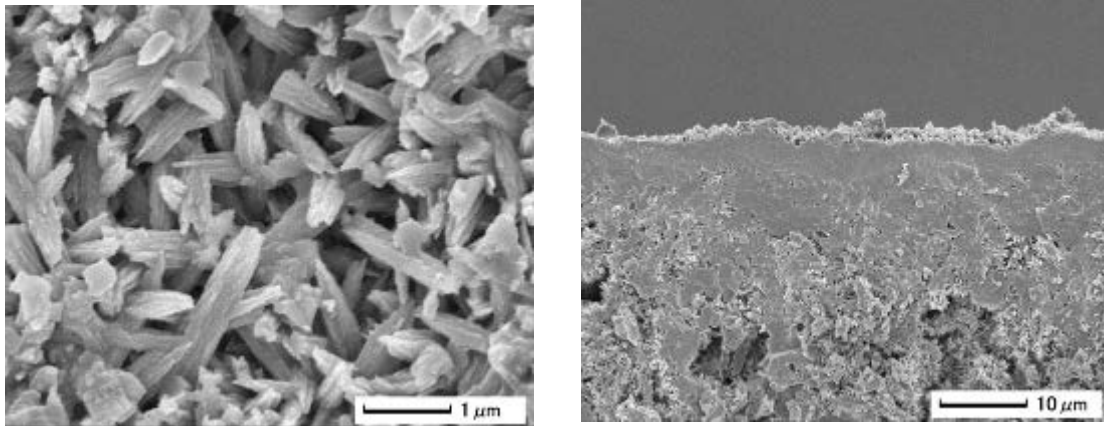


図 2.1.1-61 原料モル比 $\text{SiO}_2:0.067\text{Al}_2\text{O}_3:0.201\text{Na}_2\text{O}:\text{NaF}:50\text{H}_2\text{O}$ で製膜した ZSM-5 膜の SEM 写真 (左:表面、右:断面)

表 2.1.1-9 に今回作成した Al リッチ ZSM-5 ゼオライト膜の各種有機液体水溶液に対する分離性能を示す。膜は優れた水選択透過性能を示した。

表 2.1.1-9 Al リッチ ZSM-5 ゼオライト膜の各種有機液体水溶液に対する浸透気化分離性能

Membrane	Feed (wt. %)	Temp (°C)	Flux ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	Separation factor
Al-ZSM-5	10H ₂ O/90MeOH	60	0.32	20
	10H ₂ O/90EtOH	60	1.30	1800
	10H ₂ O/90IPA	60	1.76	4000
	10H ₂ O/90Acetone	60	2.45	6400

水/アルコール分離においてはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールの順に分子径が大きくなると、分離係数が増加すると共に透過流束も増加した。分子径の大きなイソプロピルアルコールではゼオライト細孔中でのアルコール分子による水の拡散性阻害が小さいためと考えられる。この結果、水/イソプロピルアルコール系では Y 型に比べて 105°C で透過度 $1.5 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、分離係数 2700 と高い分離係数を示した。

この膜の膜構造について、XRD (図 2.1.1-62)、EPMA (図 2.1.1-63)、NMR (図 2.1.1-64)、ICP により検討した。製膜過程で針状晶の配向性が見られること Si/Al 比は約 14 で Al 分子は偏在せずゼオライト結晶中に存在していることがわかった。さらに、JFCC において TEM を用いた膜構造の詳細な検討が行われた。

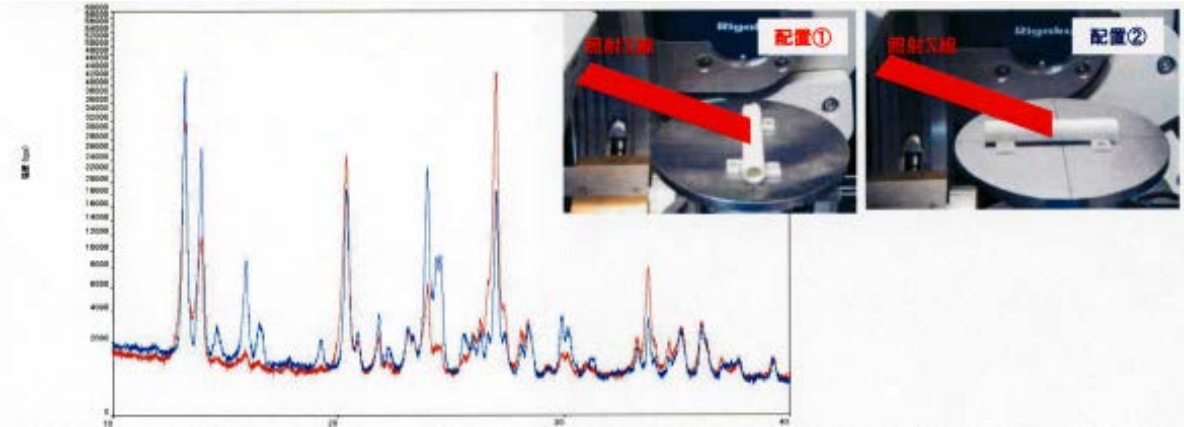


図 2.1.1-62 高出力回転対陰極型試料水平保持型 X 線回折装置による ZSM-5 膜製膜過程の追跡

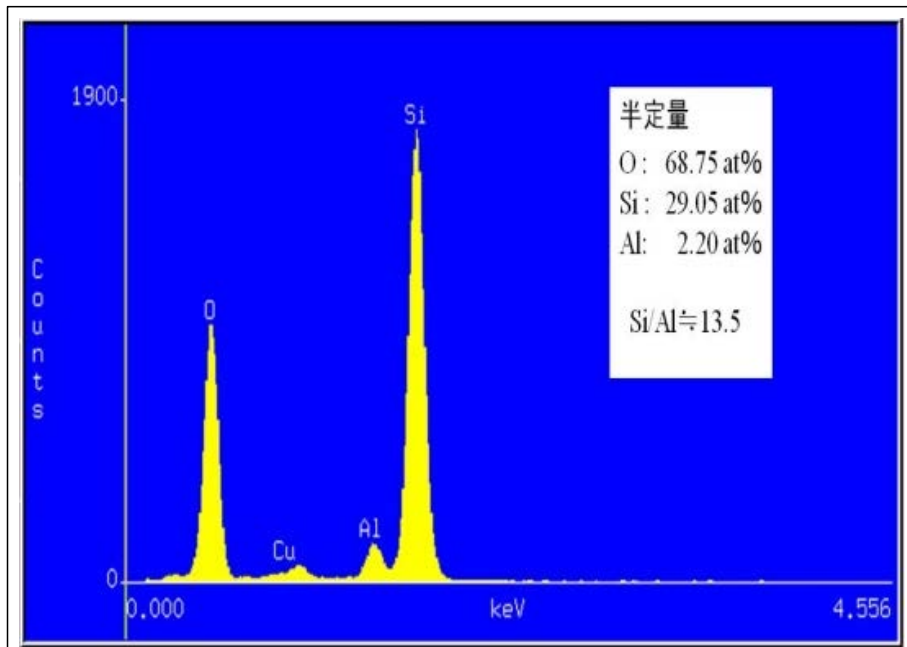


図 2.1.1-63 EPMA による ZSM-5 膜の Si/Al 比の決定

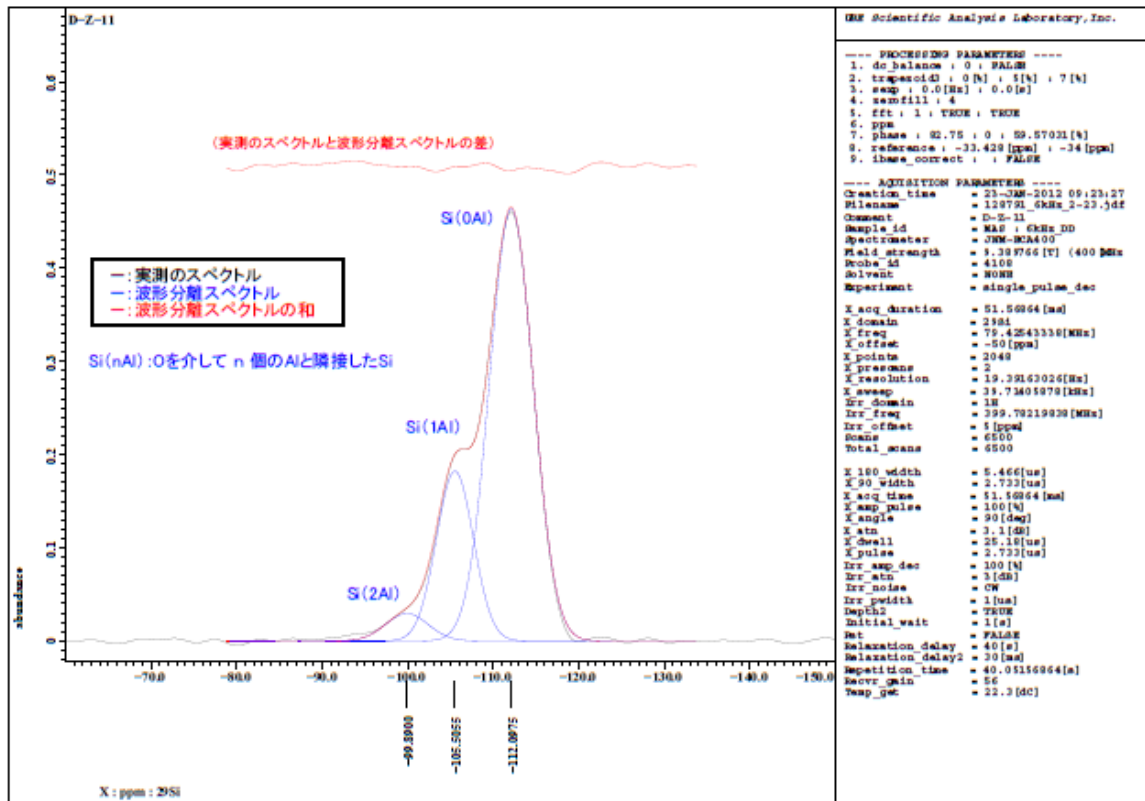


図 2.1.1-64 固体 NMR による ZSM-5 膜製膜時の同伴粉末の測定結果

表 2.1.1-10 に合成温度と合成時間を変えて製膜した ZSM-5 膜の水/酢酸系の分離性能を示す。水/アルコール系でも優れた分離性能を示した合成温度 180°C、合成時間 48 時間の膜が最も優れた分離性能を示した。

表 2.1.1-10 合成温度と合成時間を変えて製膜した ZSM-5 膜の水/酢酸系の分離性能 (75°C)

No.	Synthesis temperature (°C)	Synthesis time (h)	Total flux (kg·m ⁻² ·h ⁻¹)	H ₂ O in the permeation (wt. %)
317	170	48	0.80	98.05
267	180	24	0.50	86.83
319	180	36	1.39	99.03
271	180	48	2.20	99.60
299	200	24	0.67	93.09

図 2.1.1-65 に ZSM-5 膜の水/酢酸系の分離性能の酢酸組成依存性を示す。水濃度の増加とともにほぼ直線的に水の流束が増加する一般的な挙動を示した。

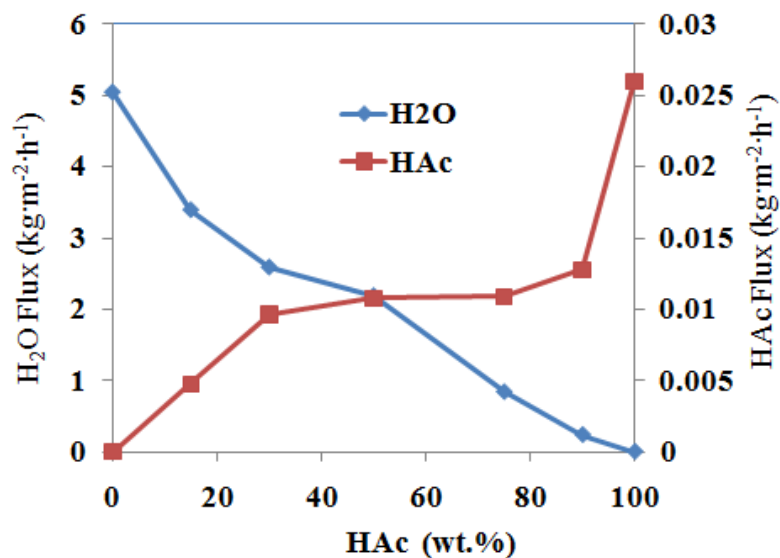


図 2.1.1-65 ZSM-5 膜における水/酢酸系分離性能の酢酸組成依存性 (75°C)

さらに、ゼオライト骨格のSi/Al比約14とAlリッチなZSM-5膜の水/酢酸系の分離性能について詳細に検討した結果、膜は耐酸性に優れ安定であるが、酢酸中で同伴するNa⁺イオンがH⁺イオンと交換すること、酢酸水溶液の膜分離実験後、NaClやNaOHで洗浄すると再びNa⁺型に戻ることがわかった。

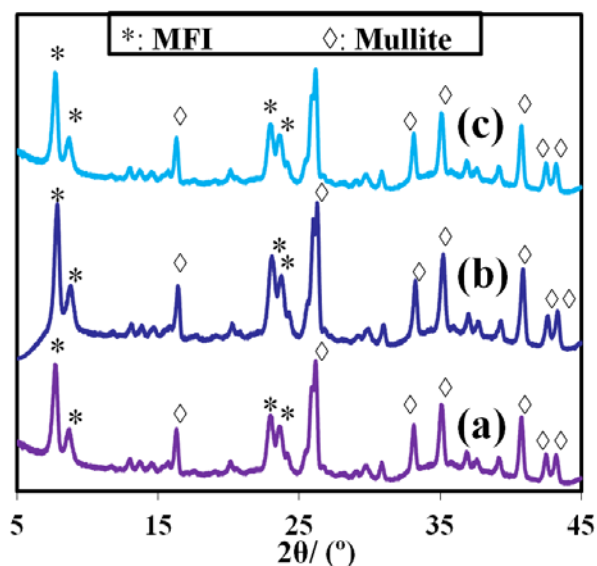


図 2.1.1-66 ASM-5 膜の XRD 測定結果

- (a): 分離実験前 (Si/Al = 13.1 Na/Al= 0.96)
- (b): 50 wt% HAc/H₂O 系での分離実験後 (75 °C、2 時間) (Si/Al = 13.36、 Na/Al= 0.33)
- (c): (b)膜の 0.1 M NaOH 溶液に 25 °C、2 時間浸漬後 (Si/Al = 12.74、 Na/Al= 1.00)

図2.1.1-66に $\text{SiO}_2:0.067\text{Al}_2\text{O}_3:0.201\text{Na}_2\text{O}:\text{NaF}:50\text{H}_2\text{O}$ 、 180°C 48時間で製膜したZSM-5膜の、(a)分離実験前、(b)酢酸水溶液の分離実験後、(c)(b)膜を水酸化ナトリウムで処理した後の膜のXRD測定結果を示す。回折ピークに変化は無く、EPMAで測定した膜表面のSi/Al比にも変化は無かったが、(b)のNa/Al比がイオン交換の結果減少していた。表2.1.1-11に水/イソプロピルアルコールと水/エタノールの分離結果を示す。 H^+ イオンに交換された膜では水の透過流束が減少した。

表 2.1.1-11 ZSM-5 膜の後処理による水/イソプロピルアルコールと水/エタノールの分離性能 (75°C) の変化 : Z1 は 90 wt% IPA/H₂O 系, Z2 は 90 wt% EtOH/H₂O 系

No	後処理条件			浸透気化分離性能		
	溶液	Temp (°C)	Time (h)	透過流束 (kg/m ² h)	透過液組成 (H ₂ O wt%)	分離係数 H ₂ O/ROH
Z1	—	—	—	2.45	99.49	1760
	50 wt% HAc/H ₂ O	75	6	2.00	99.32	1310
	0.1 M NaOH	25	2	2.40	99.53	1910
Z2	—	—	—	1.35	99.15	1050
	50 wt% HAc/H ₂ O	75	6	1.14	99.11	1000
	0.1 M NaCl	75	2	1.32	99.18	1090

(3)モルデナイト (MOR) 膜の製膜と透過物性評価

モルデナイト膜の製膜手順を図 2.1.1-67 に示す。原料ゲル組成 : $\text{SiO}_2 : 0.08\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.2\text{Na}_2\text{O} : 0.1\text{NaF} : 35\text{H}_2\text{O}$ として、ノリタケ製 NA-1 支持体に製膜した。XRD 測定結果を図 2.1.1-68、SEM 画像を図 2.1.1-69、図 2.1.1-70、結晶の固体 NMR を図 2.1.1-71 に示す。表 2.1.1-12 に浸透気化分離実験結果を示す。

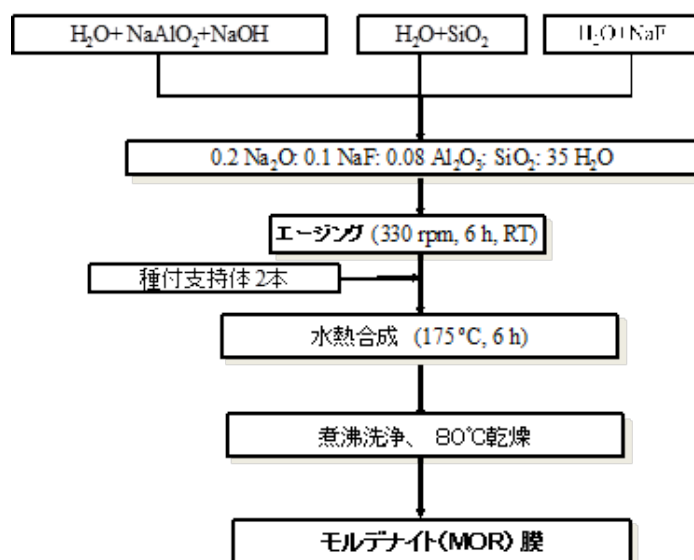


図 2.1.1-67 モルデナイト膜の製膜手順

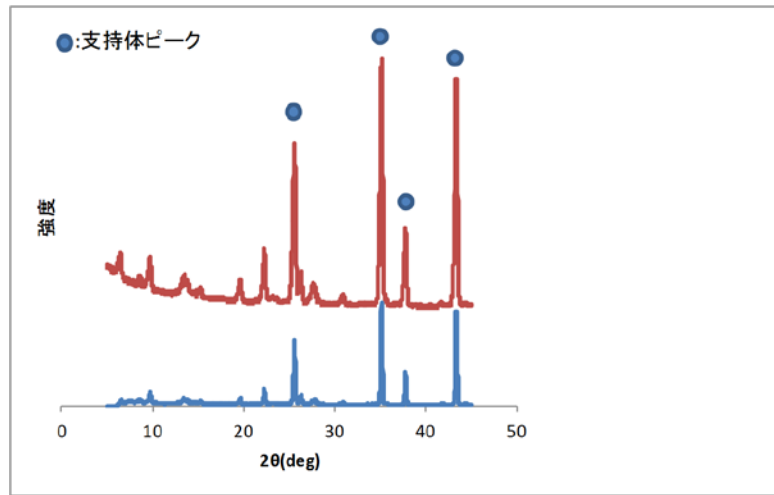


図 2.1.1-68 XRD 測定結果 (上 : NA-1 支持体、下 : ムライト支持体)

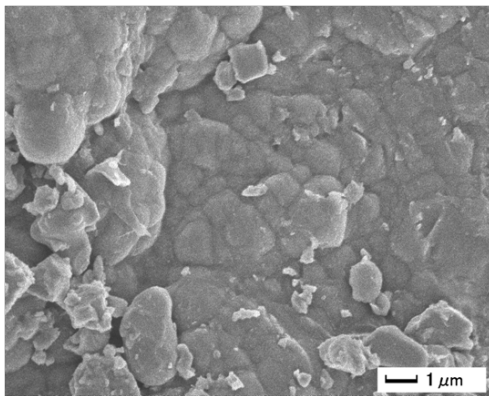


図 2.1.1-69 MOR 膜表面の SEM 像×8000

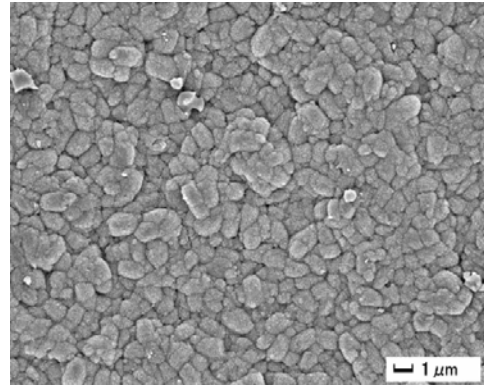


図 2.1.1-70 TEM 観察用にアルミナ平膜上に製膜した MOR 膜表面の SEM 像×5000

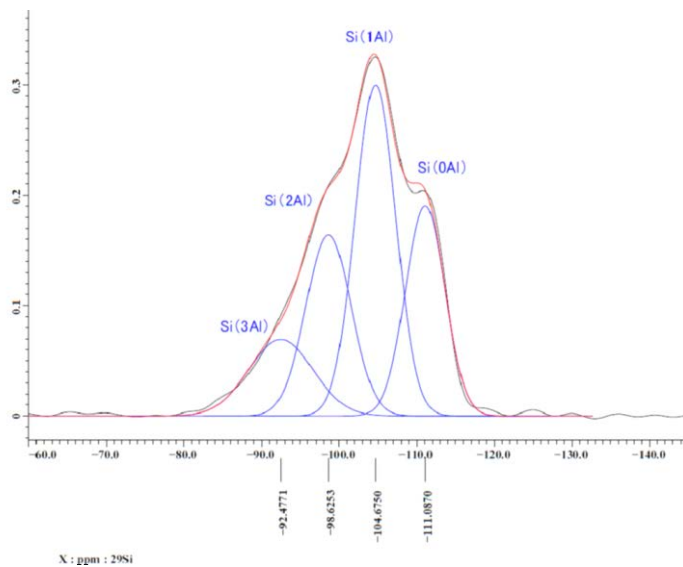


図 2.1.1-71 MOR 粉末の固体 ^{29}Si NMR (赤線 波形解析したスペクトルの和)

表 2.1.1-12 各種支持体上に製膜した MOR 膜の 50 wt% HAc/H₂O に対する浸透気化分離性能 (75 °C)

No.	Support	Flux (kg·m ⁻² ·h ⁻¹)	Permeation (H ₂ O wt%)
M-33	NA-1	1.95	100
1	Al ₂ O ₃	0.38	98.59
2	Mullite	1.77	99.89

Molar composition of synthesis gel: SiO₂:0.08Al₂O₃:0.20Na₂O:0.1NaF:35H₂O;
hydrothermal synthesis temperature and time: 170 °C and 6 h.

以上のように、MOR 膜については、透過流束の大きな膜を得ることを目的に製膜条件を種々検討した結果、ZSM-5 膜と同様に優れた水選択透過性の膜を得た。MOR 膜では特に酢酸脱水に高い分離性能を示すことが明らかとなった。

三菱化学株式会社

(1)モルデナイト膜基盤技術開発

高含水条件下での 2-プロパノール (IPA) 脱水用の分離膜と酢酸脱水用の分離膜の工業用長尺膜を開発するにあたり、三菱化学社は MOR (モルデナイト) 型ゼオライトと CHA (チャバサイト) 型ゼオライトを候補として検討を始めた。

最初に、耐水性、耐酸性の膜材料として期待される MOR 型ゼオライトの酢酸耐性評価を実施した。

酢酸脱水用ゼオライト膜の素材として期待されている MOR 型ゼオライトの酢酸耐久性を、粉末ゼオライトをバッチ浸漬試験することにより評価した。

MOR 型ゼオライト粉末を 20wt%~90wt%の酢酸水溶液中に浸漬し、オートクレーブ中 120°Cにて 62 日間加熱した。浸漬後のゼオライト粉末の結晶構造および化学組成を X 線回折および蛍光 X 線分析により測定した。

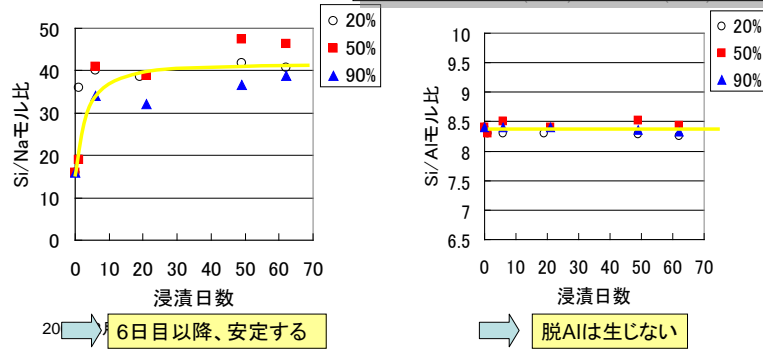
蛍光 X 線分析から Si/Na 比が浸漬初期に上昇し、6 日目までに平衡に達した後、60 日まで変化しなかった。酢酸濃度により、平衡に達するまでの時間にやや差があるようであったが、平衡に達した時の Si/Na 比には差は見られなかった。また、Si/Al 比は、酢酸水溶液への浸漬によっても 60 日間全く変化は見られなかった。

1.1 MOR型ゼオライト粉末の耐酸性評価その1 (前回)

元素組成【蛍光X線分析】

酢酸浸漬試験条件

- ・MOR型ゼオライト粉末を0.3g (オートクレーブ内)
- ・15ml酢酸水溶液 (20, 50, 90wt%)
- ・120°Cで、1日5~6時間の断続加熱
- ・浸漬後、結晶構造(XRD)と化学組成(XRF)変化を測定。



6日目以降、安定する

脱Alは生じない

11

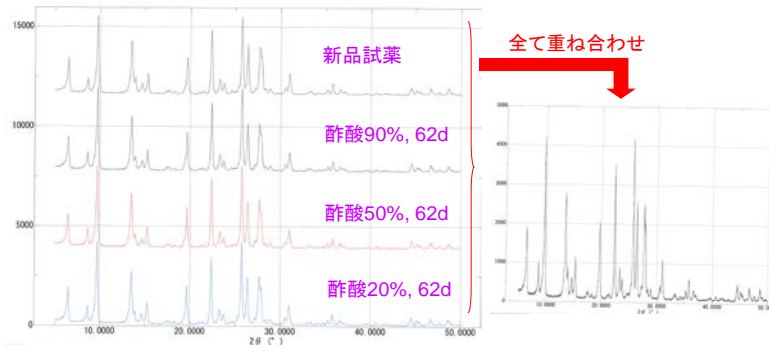
図 2.1.1-72

X線回折からは、酢酸20、50、90wt%のいずれの濃度においても、62日間の浸漬で、X線回折パターン(回折角度、各ピークの相対強度)に変化は見られず、結晶構造(格子定数、原子配列)は変化しないことが示された。

1.1 MOR型ゼオライト粉末の耐酸性評価その2 (前回)

結晶構造【X線回折】

新品試薬と62日間浸漬後のXRDパターンの比較



全て重ね合わせ

回折パターン(角度と相対強度ともに)に変化なし。
結晶構造(格子定数と原子配列ともに)に変化なし。

2009 12月 02日

12

図 2.1.1-73

続いて、MOR型ゼオライト膜のプロセス条件での脱水性能を評価した。

早稲田大学にて見出された2種類の合成ゲル組成にてモルデナイト膜を合成した $10\text{Na}_2\text{O} : 0.15\text{Al}_2\text{O}_3 : 36\text{SiO}_2 : x\text{H}_2\text{O}$ ($x=960, 440$)。それらのX線回折ピークの強度比より、早稲田大学にて合成された膜と同様に、相対的に見ると $960\text{H}_2\text{O}$ ではランダム配向、 $440\text{H}_2\text{O}$ ではc軸配向であった。

表 2.1.1-13

試料名	反応液組成	PV性能 水 10wt.%/IPA90wt.%、75℃		c軸/b軸配向 傾向指数	k-値 (Li et.al.,2005)
		Q=0.63 (kg/m ² ·h)	α=4200		
960W-MOR	10Na ₂ O:0.15Al ₂ O ₃ :36 SiO ₂ :960H ₂ O	Q=0.63 (kg/m ² ·h)	α=4200	0.77	0.09
440W-MOR	10Na ₂ O:0.15Al ₂ O ₃ :36 SiO ₂ :440H ₂ O	Q=0.96 (kg/m ² ·h)	α=4900	3.26	0.3

k-値: I_{002}/I_{150} (無配向粉末では、k=0.15)
 C軸配向指数: c軸配向/b軸配向

膜の配向性と脱水性能の関係を把握するため、それらの膜の脱水透過性能を比較した。その結果、供給液組成 IPA/水=90/10(wt比)、75℃、PVモードでの評価では、x=440の膜が透過流束 $J=0.96(\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{h})$ 、 $\alpha=4900$ 、x=960の膜では、 $J=0.63$ 、 $\alpha=4200$ と、x=440の膜の方が約1.5倍高い水透過度を与えたが、酢酸/水=90/10のVPモードでの脱水性能では、逆にx=960の膜の方が約1.5~2倍高い透過流束および分離係数を示すことがわかった。

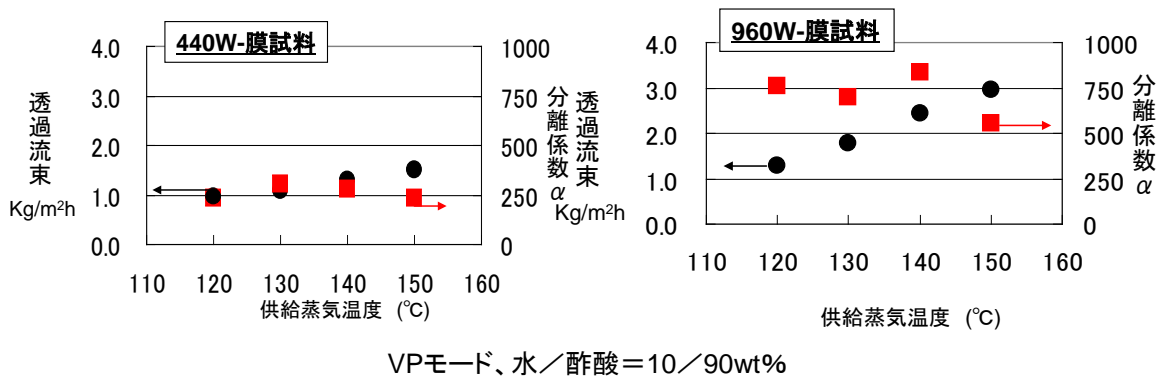


図 2.1.1-74

これらの結果から MOR 型膜は x=960 の MOR 型膜を長尺化のための膜材料とするべきであると明らかになった。そこで、MOR 膜の長尺化検討は、x=960 の合成反応液を用いて実施することとした。長尺化検討では予めラボスケールの短尺膜で合成条件をより適正化する必要がある。特に工業用の長尺化や量産化には条件ごとの再現性を確認することも重要である。x=960 の MOR 型膜の反応液組成や合成温度は早稲田大学殿の先行研究結果を踏襲した。一方、合成時間の最適化と合成再現性の検討を行った。合成反応時間を 3 時間から 8 時間まで変えて、合成後の膜の性能を IPA 水溶液の脱水 PV (浸透気化分離) 測定することにより、適正な条件を検討した。

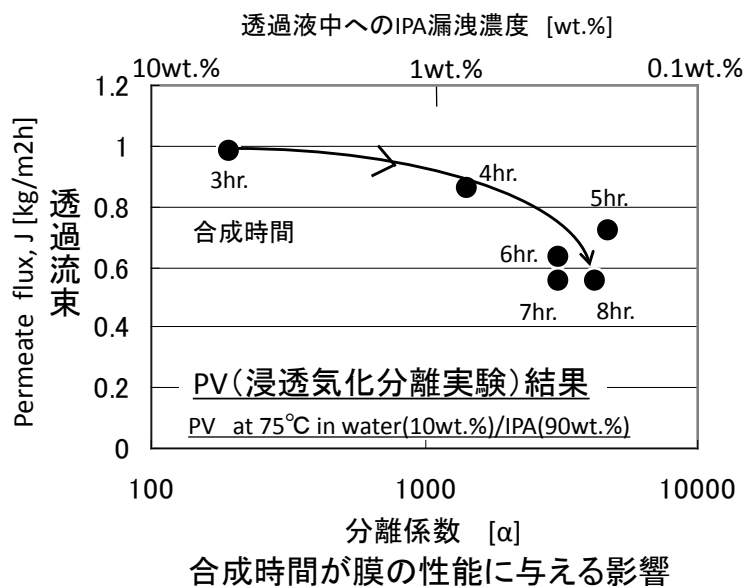


図 2.1.1-75

図 2.1.1-75 に示すように、合成反応時間が 4 時間を越える条件で合成された膜の分離係数が向上し 5 時間以上の合成反応時間では分離係数が 3000 を越える。ただし、合成反応時間が長くなると透過流束が減少する。これらの結果から合成反応時間は 5-6 時間が適正であると示唆する。一方、合成再現性も重要である。各合成反応時間における製膜の再現性を確認するために各条件で 6 試料を別々の反応容器に入れ同時に合成した。その製膜された全試料を PV（浸透気化分離）測定し性能を明らかにした。

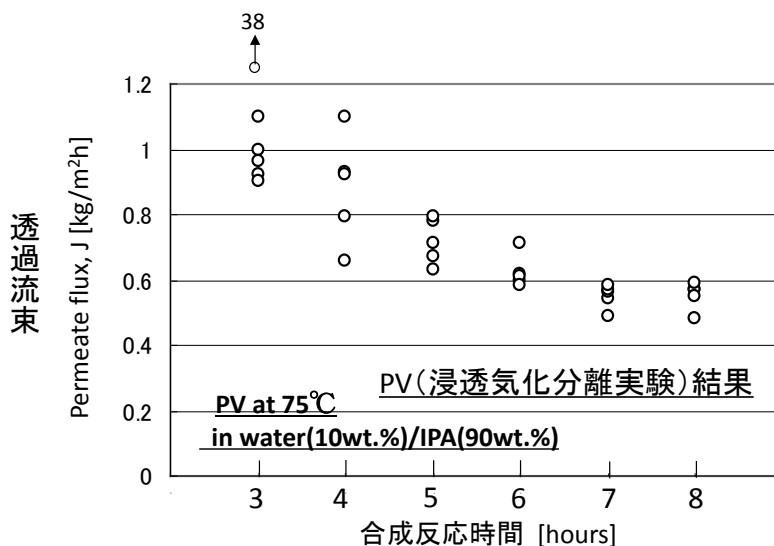
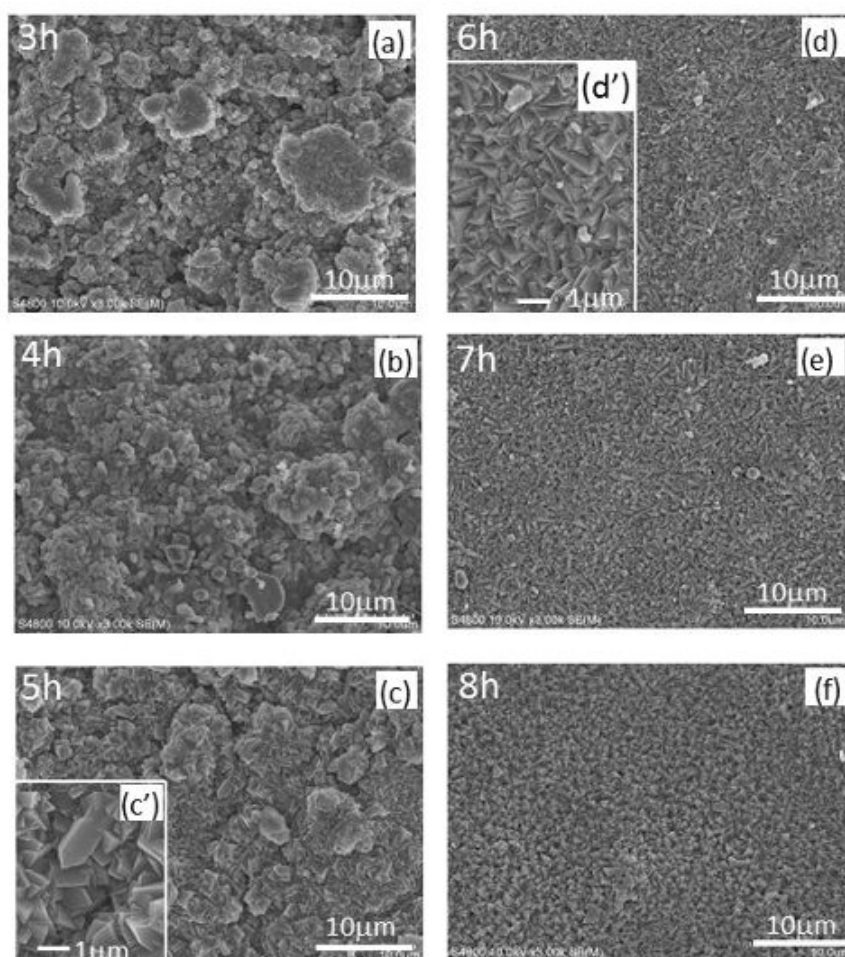


図 2.1.1-76

合成反応時間が膜の性能と再現性に及ぼす影響を検討した結果、合成反応時間が 4 時間より短い条件では透過流束の値のばらつきが大きい。これはこういう条件で工業的に長尺化あるいは量産化した場合、均質性の高い工業的膜が期待しにくいことを示唆する。一方、5 時間以降、特に 6 時間以降では透過流束の値が収束し、その条件での製膜と性能の再現性が高いことを示す。

これらの合成反応時間が合成された膜の性能に与える影響を検討した。さらに合成反応時間が合成された膜の材料学的属性に与える影響を電子顕微鏡観察とX線回折により調べた。電子顕微鏡観察の結果、合成反応時間が長くなるに従って膜表面の粗さは減少し、平滑化する。ただし膜最表面のサブミクロンの結晶の陵に由来する凹凸は存在する。例として合成時間4時間では膜状に結晶塊が”島状”・”山状”になっている部分と窪んで”盆地状”になっている部分がある。この両者の併存が膜の粗さの原因となっている。一方、合成時間が8時間と長くなると平滑度が高くなる。

合成反応時間が3時間と8時間の条件で合成した膜、そしてMOR型ゼオライトの種結晶の粉末状態、水熱合成前の種結晶が担持された多孔質支持体のX線回折図を示す。当然、粉末状態のMOR型ゼオライトの回折は配向していないランダムの状態を示す。この回折を参照として8時間で合成された試料の回折線を調べると、(020)面や(150)面からの反射ピークが顕著である。これらの結果は合成されたMOR型ゼオライト膜がb軸に選択配向している結晶を多く含んでいることを示す。



合成反応時間と合成された膜表面(電子顕微鏡観察結果)

図 2.1.1-77

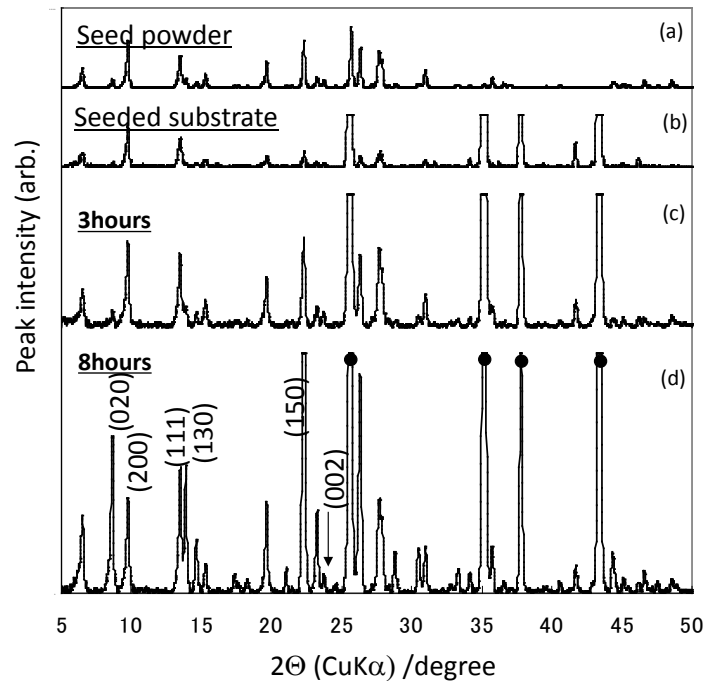


図 2.1.1-78

本合成で製膜された膜の実際の膜の厚みを知ることは重要である。なぜなら、膜の透過流束は膜の厚み、つまりは透過抵抗に影響されるからである。分離膜の厚みは近似的には電子顕微鏡（SEM）観察で知ることができるが、正確にゼオライト層だけの厚みを支持体の厚みと切り分けて測定することは難しい。そのため合成した MOR 型膜を FIB（収束イオンビーム加工）で断面を作製し、透過電子顕微鏡（TEM）観察を行った。その結果、支持体のアルミナ粒より上に形成されたゼオライト層は約 2μ であった。

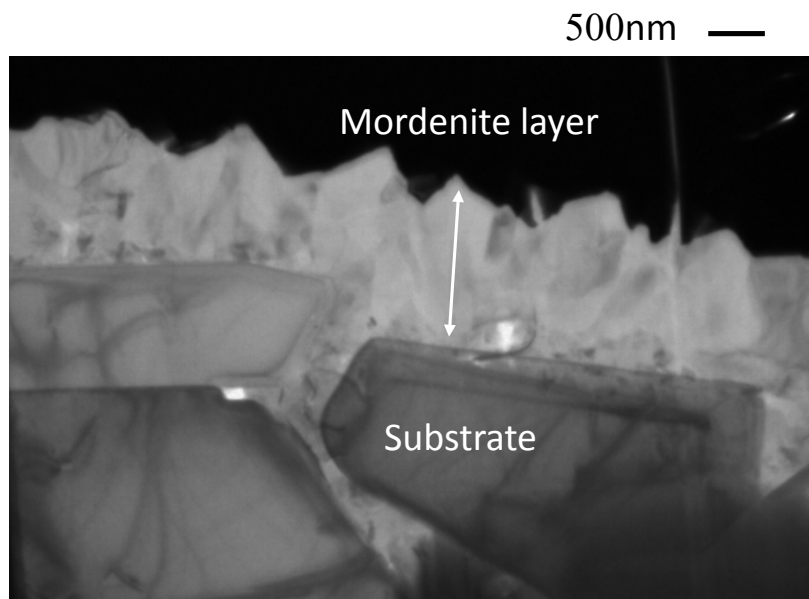


図 2.1.1-79

合成されたモルデナイト型膜の高温高压下条件での脱水性能の測定も試みた。x=960の膜のプロセス使用条件での膜透過性能評価を実施した。

x=960の膜は、150℃において、水透過度 $3.1 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 分離係数 565 を示し、この結果は、最終目標も超える透過性能であった。

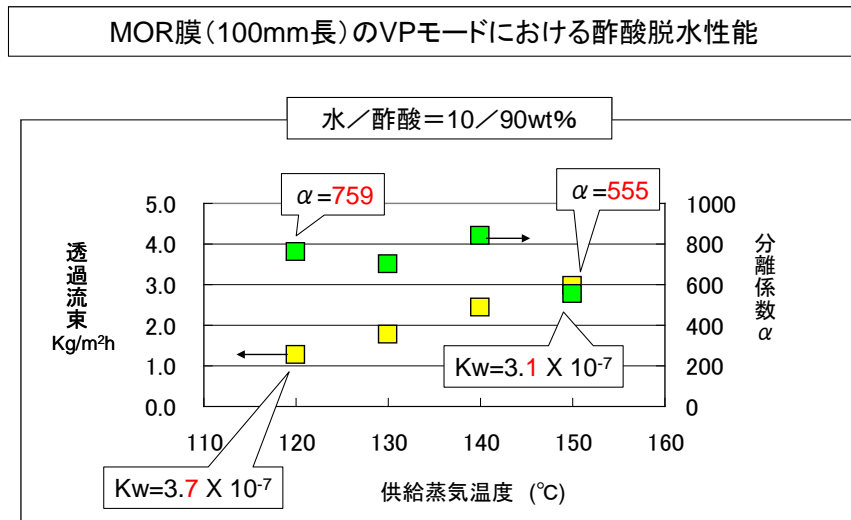


図 2.1.1-80 MOR 膜 (100 mm長) の VP モードにおける酢酸脱水性能

x=960の膜のIPA脱水性能を、プロセスで使用される温度、圧力条件でVPモードにて評価を行ったところ、供給液組成 IPA/水=50/50(wt比) (平衡蒸気組成 IPA/水=75/25(wt比)) の時、130℃にて、水透過度 $1.9 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 分離係数 488 と、IPA脱水用膜の中間目標の水透過度および分離係数を上回り、最終目標に近い性能が得られることも判明した。

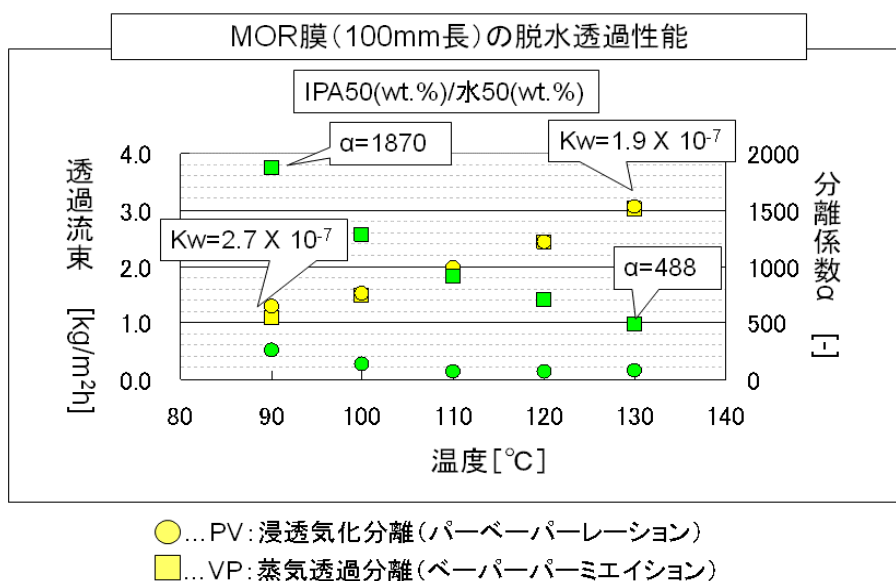


図 2.1.1-81 MOR 膜 (100 mm長) の脱水透過性能

(2)チャバサイト型ゼオライト膜基盤技術開発

CHA 型ゼオライト膜（高シリカチャバサイト型ゼオライト膜）：耐水性の脱水用膜としての利用が期待される規則性ナノ多孔体である高シリカチャバサイト（CHA）型ゼオライト膜の脱水透過性能を評価した。チャバサイト型ゼオライトはその化学組成における Si/Al 比が広い範囲に及ぶ。構造規定材である有機テンプレートを用いないシリカ成分に乏しくアルミナ成分に富む脱水分離膜の研究例も報告されている。三菱化学は本プロジェクトの目的である耐酸・耐水脱水膜の合成のために高シリカのチャバサイト型ゼオライト膜の工業化技術開発も検討することとした。この高シリカチャバサイト型ゼオライト膜は構造規定材である有機テンプレートを用いる。

自社技術（特願 2009-46755）の高シリカチャバサイト（CHA）型ゼオライト膜の IPA 脱水用としての利用を狙って、まず 40cm 丈の製膜を行い、合成条件の最適化検討、製膜再現性の検討、製膜機構の検討を行った。

合成された 40cm 丈の高シリカチャバサイト型ゼオライト分離膜の電子顕微鏡画像を示す。膜の表面は結晶面が発達した結晶粒で覆われている。各結晶粒は特定の方向を膜表面に対して垂直に示している。チャバサイトの結晶系とモルフォロジーから考察して [111] の軸が成長方向に伸長している。膜の表面を構成する結晶粒は緻密にお互いが隣接している。電子顕微鏡観察でのゼオライト層の厚みは約 10 μ である。

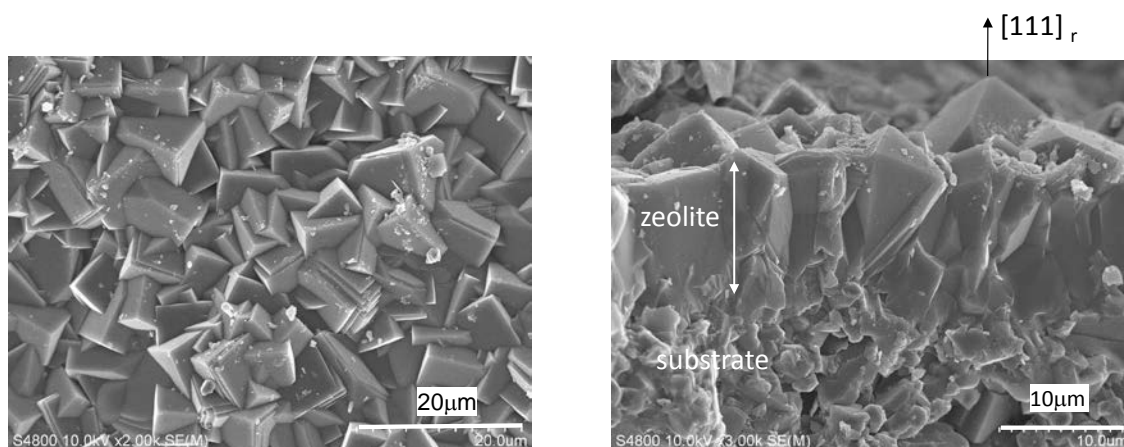


図 2.1.1-82

一方、X 線回折図を示す。合成された高シリカチャバサイト型膜は、粉末の高シリカチャバサイトのパターンと比較して、特定の面 (111) からの反射ピークが強く観察された。これは合成された膜を構成している結晶粒が [111] 方向に伸長し、配向していることを示す。これは電子顕微鏡観察の結果と調和的であり、この膜の製造方法を示した特許特願（2009-46755）の結果と一致する。

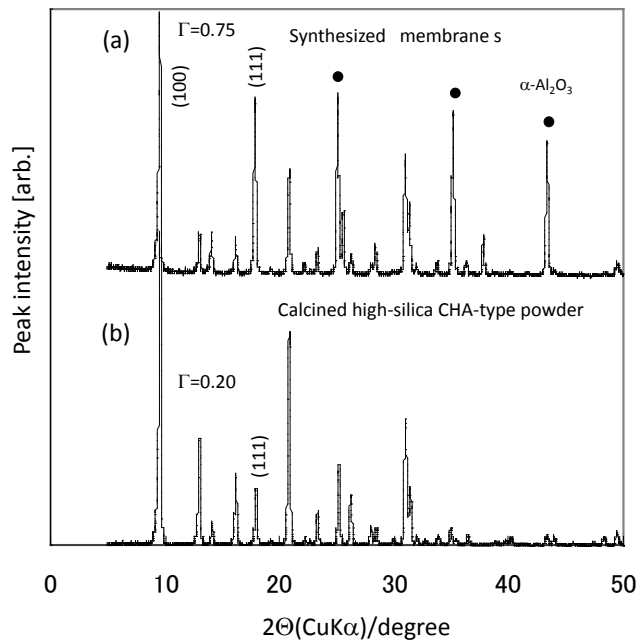
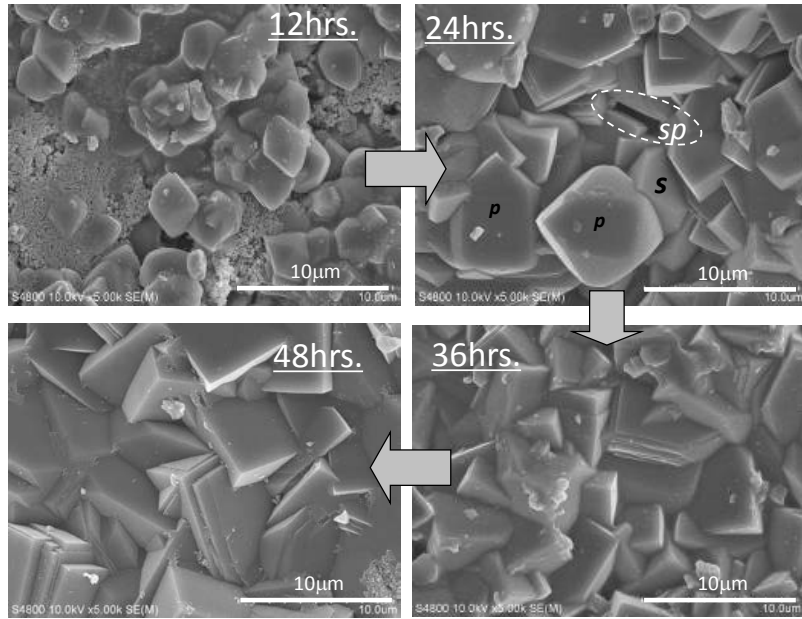


図 2.1.1-83

40cm 丈で製膜した高シリカチャバサイト型膜の 1 本を IPA 脱水性能を PV（浸透気化分離）測定した。測定温度は 75°C であり、供給液組成は含水濃度が 10wt.% の IPA 水溶液である。その結果透過流束は $6.4 \text{ kg/m}^2\text{h}$ であり、脱水分離係数は 1600 であった。この結果は準長尺化された（40cm 丈）高シリカチャバサイト型膜は工業的に十分な分離性能を持ち、透過性能では従来報告されている親水性分離膜である A 型ゼオライト膜などより高いことを示す。

長尺化のためにこの高シリカチャバサイト型膜の成長機構の基本を明らかにする必要がある。合成時間を 12 時間から 48 時間まで変えて 40cm 丈高シリカチャバサイト型膜を製膜し、その膜の成長の過程を調べた。その結果、経時とともに膜表面の結晶粒の結晶面が発達し、隣接する粒の間の空間が充填されていく経過を見ることができた。さらに合成反応時間が長くなると結晶粒の大きさが増大し、立方体の角の鋭端部が上を向く傾向がある。これは、合成反応時間が長くなり膜の形成が進展すると膜を構成する結晶の選択配向の度合いが進行すると推定できる。



合成反応時間の経緯と膜表面の発達変化(SEM観察結果)

図 2.1.1-84

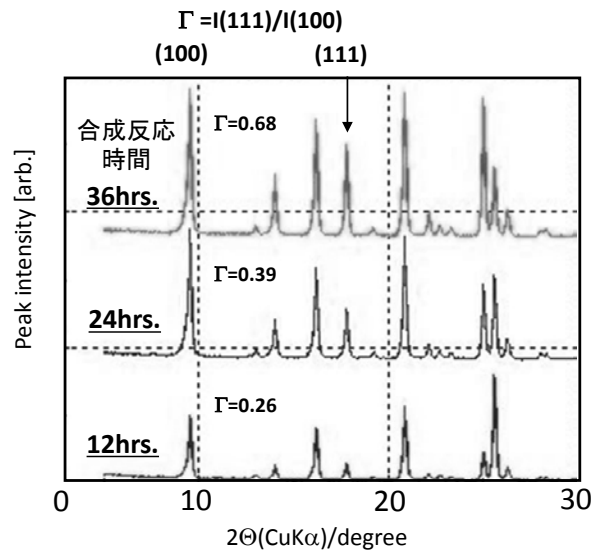


図 2.1.1- 85

この推定を確認するために、各反応合成時間での膜の X 線回折測定を行った。その結果を図に示す。ここで、配向の度合いを示すパラメータを示した(配向パラメータ)。これは(100)面からの反射ピークの強度と(111)面からの反射ピークの強度の比率である。この比率が増加することは、[111]の配向が進行していることを意味する。反応合成時間が12時間の時はこの配向パラメータは0.26であったが、合成反応時間24時間では0.39、合成反応時間36時間では0.68と増加する。これは合成反応時間が進行するに従って、形成発達している膜では結晶の選択配向が進んでいることを示す。これらの知見はこの高シリカチャバサイト型膜の長尺合成においては、[111]方向の選択配向を促進させ結晶間の空隙を閉塞させる多結晶薄膜体を生成することが分離性能が高い膜を作

ることであることを示唆する。一方、結晶間の間隙を閉塞させるため膜を成長させる時、成長させすぎると膜の透過抵抗が高くなり透過流束が低くなってしまのおそれがある。そのため、 $6.4 \text{ kg/m}^2\text{h}$ (75°C の $10\text{wt.}\%$ 含水 IPA 溶液) のような高い透過流束を実現するならば膜厚は 10μ 程度以下でなければならないことが判明した。

本プロジェクトで想定している供給液組成、温度、圧力条件での脱水透過性能を確認した。その結果、供給液組成 IPA/水=50/50(wt 比) (平衡蒸気組成 IPA/水=75/25(wt 比)) の時、 130°C にて水透過度 $1.7 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 、分離係数 1240 と、MOR 型ゼオライト膜と比較して、約 10 倍大きな水透過度および約 2 倍の分離係数を示すことが判明した。従って、CHA 膜についても、工業的製造技術検討を実施することとした。

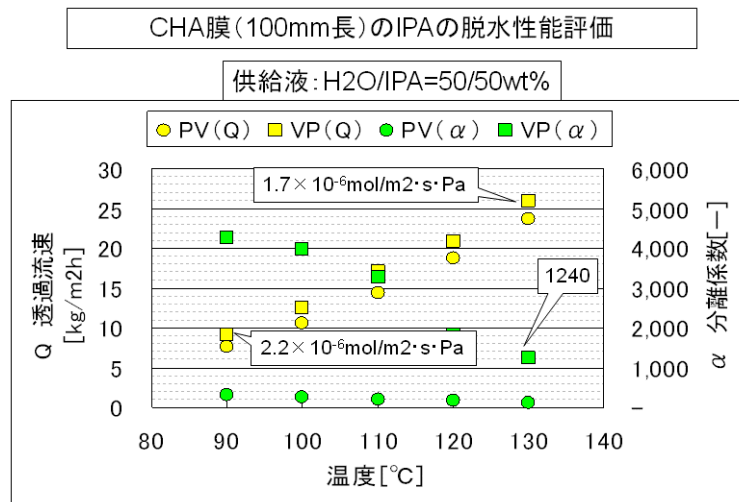


図 2.1.1- 86 CHA 膜 (100 mm長) の IPA の脱水性能評

これまでに検討した、IPA 脱水用分離膜として MOR 型ゼオライト膜と CHA 型ゼオライト膜、酢酸脱水用分離膜として MOR 型ゼオライト膜の工業的製造技術の検討を実施した。高シリカ CHA 膜では、テンプレートを用いているため、水熱合成後に焼成が必要である。CHA 膜の製造工程を図 2.1.1- 87 に示す。

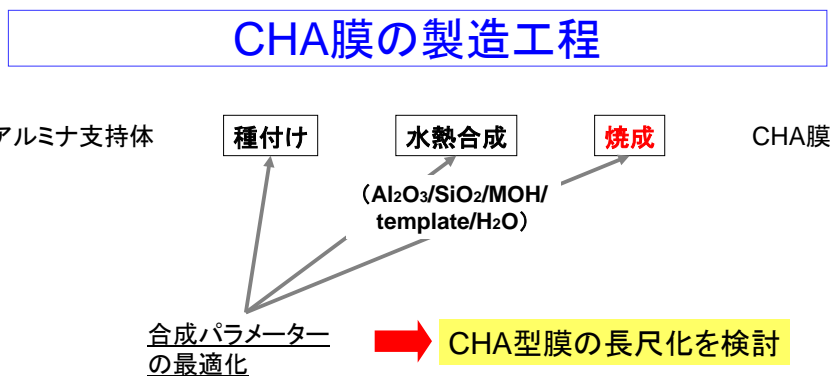


図 2.1.1-87 CHA 膜の製造工程

工業的プロセスにおいて、分離膜を利用するためには、プロセスにおいて必要な面積の膜を他の分離精製方法と比較してコストメリットが出る価格で提供することが必要

である。膜の製造原価は、膜単位面積当たりの変動費の削減と固定費削減のための生産性の向上が必要である。

変動費の削減と固定費の削減のためには、それぞれ以下のような対策が考えられる。

- ・ 変動費の削減
各原材料の原単位の削減、単価の低減
膜 1 本あたりの膜面積を稼ぐため、長尺化、マルチチャンネル化
- ・ 固定費の削減（生産性向上）
バッチ生産数量（膜面積）のアップ
歩留まりの向上

この中で、マルチチャンネル化により膜面積を稼ぐ方法は、製膜の方法、モジュールの構造を大きく変更する必要が生じるので、長期的な視野で最適化を図る必要があり、それらは製造技術の進展を待つ必要がある。

ここでは、膜の形状を大きく変えることなく膜 1 本当たりの膜面積を稼ぐことが可能な長尺化についての製造技術検討を実施した。

分離膜製造基盤技術開発のラボ検討の段階では、実験および評価の容易性から、約 10cm の長さの膜で検討を実施しているが、膜 1 本当たりの膜面積を稼ぐことおよびバッチ生産量を上げるためには、膜の透過性能を十分発揮可能な長さの膜の製造が必要である。開口管状型の膜では、通常、あまり長すぎても、透過した水蒸気で透過側が飽和してしまえば膜の透過性能を十分発揮させることができないため、意味が無い。現在実用化されている A 型ゼオライト膜では、通常 80cm～1m 長程度である。

(2)長尺化

長尺の膜を生産性良く製造するために、以下の手順で検討を実施した。10cm 長程度の膜を製造する小型のオートクレーブにて合成条件の最適化を実施した後、30～50cm 長の大型オートクレーブにて、合成パラメータを再検討し、十分な歩留まりで安定的な性能の膜を製膜できる条件を定めた後、大型装置を使用し、1m 長の膜の製造を試みた。このことにより、10cm 程度のラボスケールと 80cm～1m の工業スケールでのギャップを削減し、水熱合成装置での検討を最小化するように合理化した。

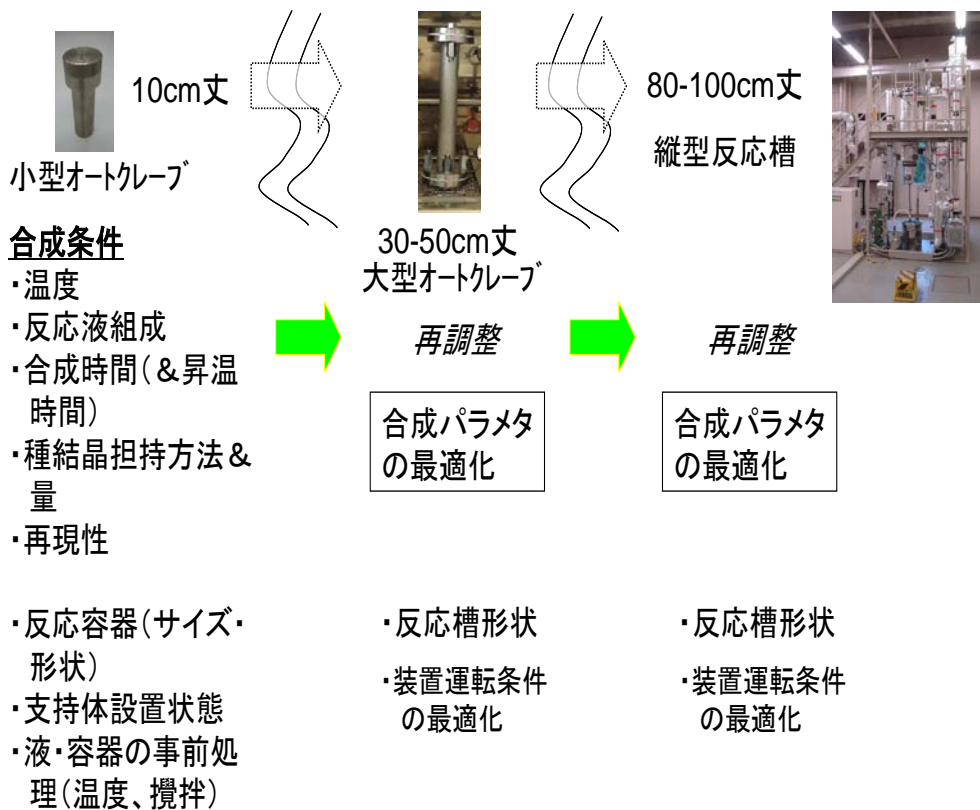


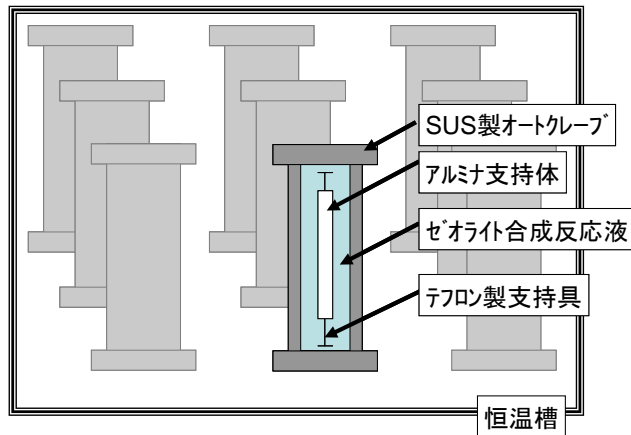
図 2.1.1-88

長尺化検討として、以下の項目を検討し、最適化した。

- ・種晶の粒度分布、Dip を繰り返すことによる粒度変化の影響と調整
- ・種晶付着の均一性、スラリー濃度・pH、支持体への浸透、引き上げ速度
- ・水熱合成反応液の試薬メーカー差、ロット差、調整後の経時
- ・水熱合成時の支持体の設置方法（縦置き、横置き、1本 or 多本数並置）
- ・水熱合成のエイジング時間、昇温時間、反応時間
- ・テンプレート焼成の均一性→焼成時の昇温速度、焼成温度

さらに、工業的製造のため、多本数同時合成の検討を実施した。

多本数同時合成のためには、一つの水熱合成反応槽で多本数の膜を同時製膜する方法と多本数の反応缶を用いて同時合成する方法が考えられる。他本数の反応缶での同時合成は、一つ一つの反応缶の反応環境が繰り返されるので、高い歩留まりが容易に得られることが期待される。



- ✓工業的に利用する為には、長尺化と共に、安定な量産技術が必要。
- ✓1つの反応槽での多本数合成 or 多数の反応管での同時合成

図 2.1.1-89

大型の恒温槽内には、10 数本までの大型オートクレーブを設置できるため、設置本数を増やして試作を実施した。

MOR 型膜の長尺化（80cm 丈）検討を行った。長尺化の製膜条件は、MOR 型膜の長尺化検討：短尺膜で製膜再現性を含め適正化した条件において行った。最初、長尺膜の合成においても、短尺膜の製膜と同様に、静置状態で製膜した。すなわち反応容器に種結晶を担持させた支持体を入れ、反応液を攪拌、流動させることなく合成を試みた。その結果、短尺膜のような分離透過性能を発揮する長尺 MOR 型膜を合成できなかった。特に、合成された長尺 MOR 型膜において長さ方向の不均質が認められた。これは製膜時の反応容器内での熱的、化学組成的不均質の存在を示唆する。従って、反応容器内での不均質の解消を試みる必要がある。そのために反応液を流動させる装置で長尺 MOR 型膜の合成を試みた。

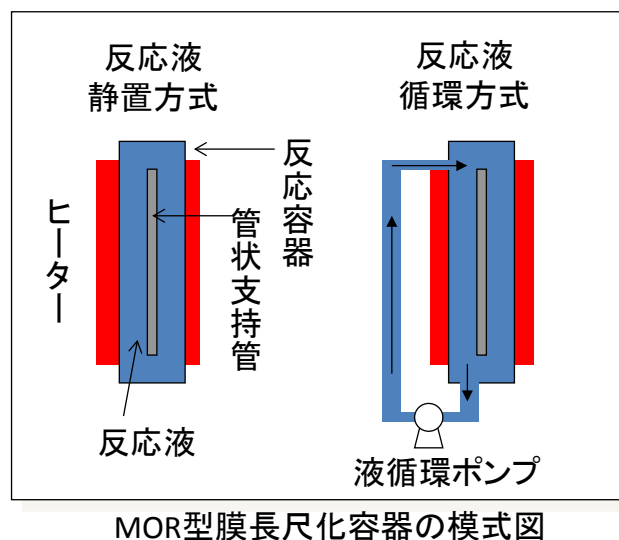


図 2.1.1-90

製膜した長尺 MOR 膜は 75°C における IPA 水溶液の脱水分離 PV (浸透気化分離) 測定と 70°C における酢酸水溶液の脱水分離 PV (浸透気化分離) 測定で評価した。その結果、合成された長尺 MOR 膜は水の透過度において 5×10^{-7} [mol/m²secPa] 以上を示した。分離性能は IPA 脱水系においては分離係数 10,000 以上の性能を発揮し、酢酸脱水系においては分離係数 420 を示した。

表 2.1.1-14

長尺 MOR 膜の PV (浸透気化分離) 性能測定結果

供給組成	温度	透過流束	分離係数	水透過度	溶媒透過度
		Q	α	Kw	Ka
	[°C]	[kg/m ² h]	[-]	[mol/m ² secPa]	
水[10wt.%]/IPA[90wt.%]	75	0.89	>10000	6.1×10^{-7}	2.4×10^{-11}
水[10wt.%]/酢酸[90wt.%]	70	0.32	420	5.1×10^{-7}	2.1×10^{-9}

これらの性能においてプロジェクトの目標を達成した長尺 MOR 膜が合成された理由は、合成時の反応容器内の均質化が一つの大きな原因である。静置法の水熱合成においては反応容器内での温度の不均質が生じていることが反応液の温度測定でわかった。

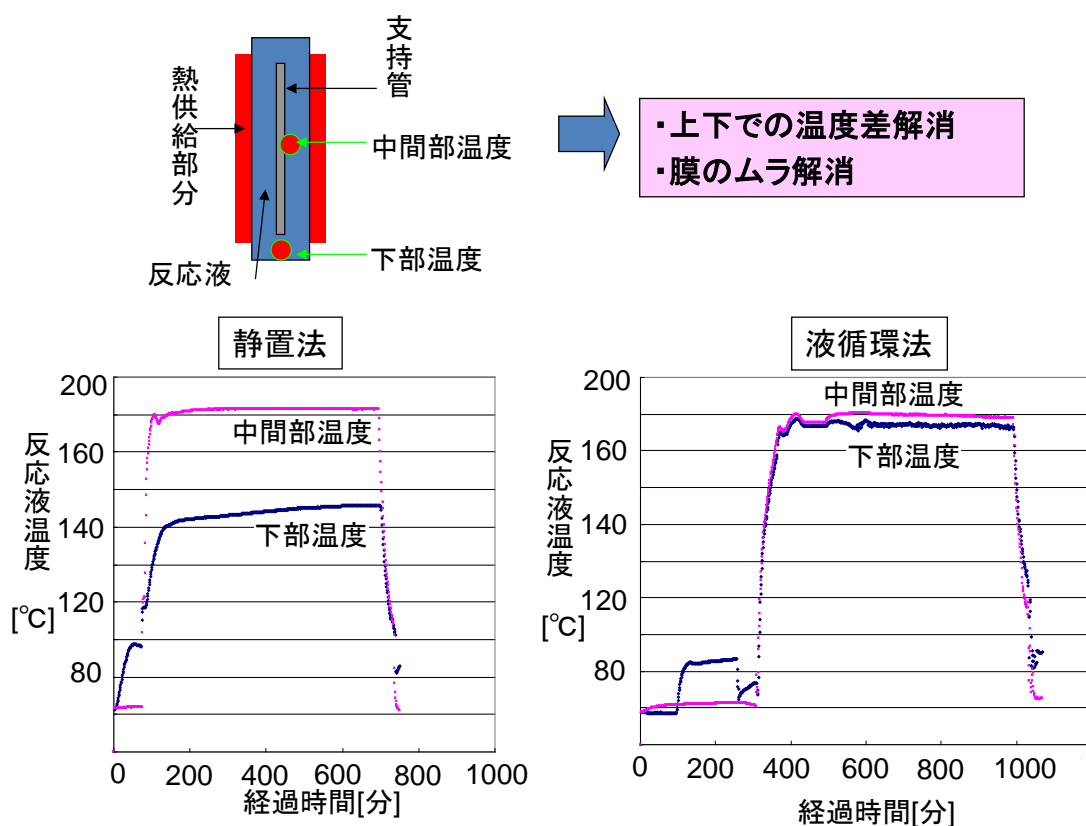


図 2.1.1-91

この不均質を解消するために、反応液の循環を行った。その結果反応容器の高さにかかわらず均質な温度が実現されることがわかった。この反応液を循環させることにより

水熱合成した膜が表 2.1.1-14 「長尺 MOR 膜の PV (浸透気化分離) 性能測定結果」に性能を示す膜試料である。

高シリカチャバサイト型膜の長尺化を行った。工業的に実際に利用できる管状型ゼオライト膜の既存のサイズは 12Φ、80cm 丈と 16Φ、1m 丈である。これらのサイズの管状型ゼオライト膜が A 型ゼオライト分離膜として報告されている。これらのサイズはモジュール化などの実績があり、今後の新規耐水性・耐酸性のゼオライト分離膜の大きさとしても合理的である。

高シリカチャバサイト型膜の長尺化 : 12Φ、80cm 丈

12Φ、80cm 丈の高シリカチャバサイト型膜の長尺化を進めた。その結果、12Φ、80cm 丈の膜試料で透過流束が $6 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 、透過液中への IPA 漏洩濃度が 1wt.%以下 (70℃、90wt.%IPA 水溶液の PV 測定) の試料が再現性良く製膜できる合成条件を適正化した。

さらに、12Φ、80cm 丈の高シリカチャバサイト型膜を 36 本同時に合成し、高含水の条件下で PV 測定を行った。その結果全膜試料が高い透過流束 ($8 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 以上) を示し、実用的な分離性能 (透過液中への溶剤成分の漏洩濃度が 1.5wt.%以下) であることが示された。これらの結果は、12Φ、80cm 丈の高シリカチャバサイト型膜の 1 度に 36 本の製膜が技術的に可能であることを示す。

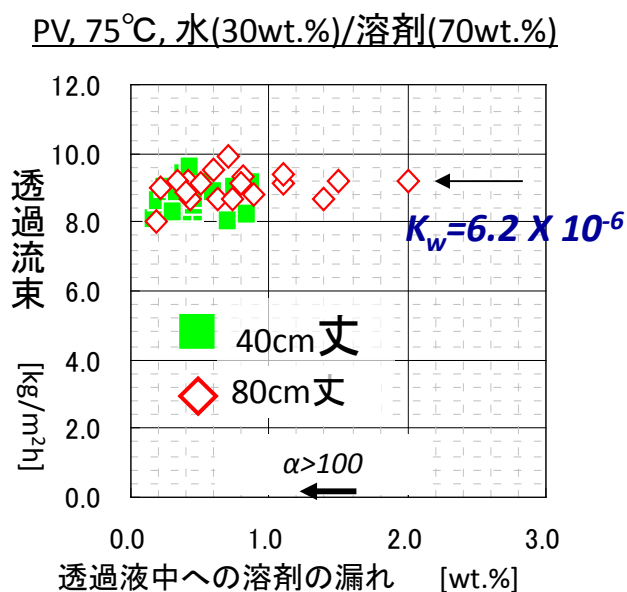


図 2.1.1-92

【16Φ、1m 丈膜の長尺化、量産技術】

高シリカチャバサイト型膜の長尺化において、12Φ、40cm 丈→12Φ、80cm 丈と進展させ、最終的には 16Φ、1m 丈膜への長尺化を試みた。この管状支持管の径の拡大と長尺化により管状支持管 1 本あたりの膜面積は 1.67 倍となる。

16Φ、1m 丈膜への長尺化を試みた結果、16Φ、1m 丈膜の長尺化においても、透過流束が $6 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 、透過液中への IPA 漏洩濃度が 1wt.%以下 (70℃、90wt.%IPA 水溶液の

PV 測定) の試料が再現性良く製膜できる合成条件を適正化した。長尺化した 16Φ、1m 丈高シリカチャバサイト型膜の透過分離性能を測定した。その結果、水-IPA 系においても、水-酢酸系においても水の透過度は 10 のマイナス 6 乗以上の高い脱水透過性を示した。一方、分離性能も高く、分離係数が 10,000 以上を示した。これらの結果は水の透過度が 2.0×10^{-7} [mol/m²secPa]以上、分離係数が 200 以上というプロジェクトの目標を達成したことを意味する。

表 2.1.1-15

長尺高シリカチャバサイト型膜の性能測定結果

供給組成	分離モード	温度	透過流束	分離係数	水透過度	溶媒透過度
			Q	α	Kw	Ka
		[°C]	[kg/m ² h]	[-]	[mol/m ² secPa]	
水[10wt.]/IPA[90wt.]	VP(蒸気透過)	105	8.3	>10000	2.0×10^{-6}	1.8×10^{-11}
水[10wt.]/酢酸[90wt.]	PV(浸透気化)	70	2.5	>10000	4.0×10^{-6}	7.9×10^{-11}

さらに、量産化技術の開発を進めた。約 30 本の 16Φ、1m 丈の高シリカチャバサイト型膜の同時水熱合成を行い、性能の再現性を確認した。製膜した全試料を実プロセス条件で IPA-水系において蒸気透過分離 (VP) 測定を行い、膜の透過分離性能を確認した。その結果、全試料において透過液中への IPA の漏洩濃度は数百 ppm 以下であった。すなわち、高い分離係数を有する長尺膜を再現良く合成できる技術が開発できたことを示す。この高い分離係数を有する長尺の高シリカチャバサイト型膜は、実環境試験で使用された。

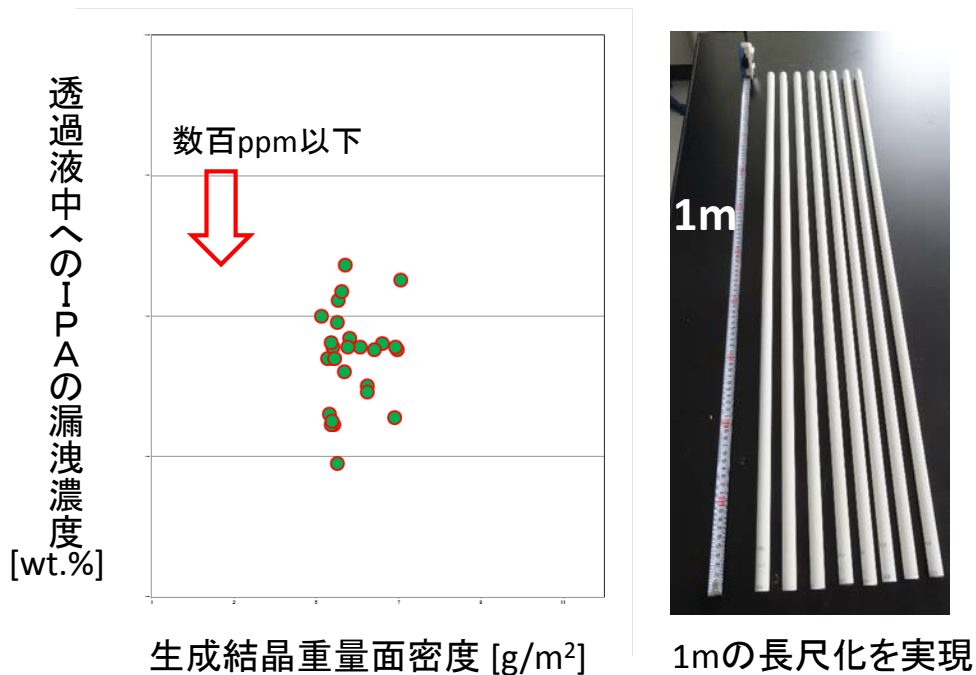


図 2.1.1-93

【多チャンネル型膜部材の開発】

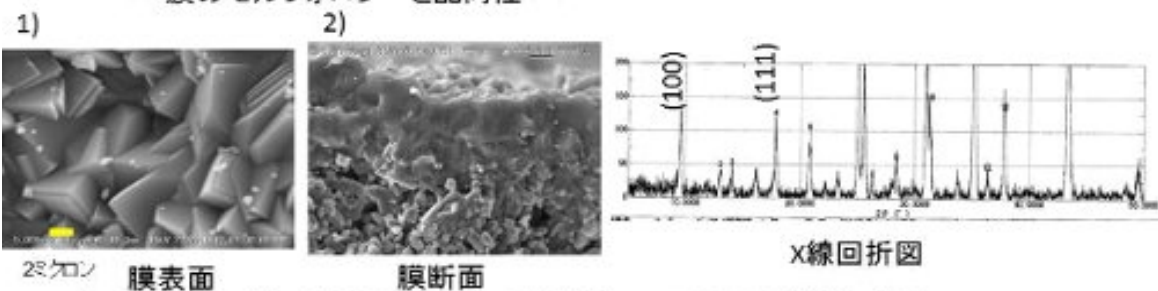
多チャンネル型基材は直径 4mm ($\Phi 4$) の内径の細い孔の束から構成される。ゼオライト分離膜はこの狭い孔の内壁に製膜しなければならない。この細い孔の内壁上に製膜することは容易ではない。技術開発の方針として管の内側への製膜技術の開発を段階的実施することとした。最終目標は、直径 4mm ($\Phi 4$) の細い孔の内壁にゼオライト膜層を結晶成長させる技術の完成である。その段階に到達するため、最初に直径 9mm ($\Phi 9$) の内径の孔の内壁に製膜する条件の最適を実施した。次に、徐々に径が小さい孔の内側に製膜できるように技術を向上させた。そのため 1) 内径が 9mm (外径が 12mm) の 12/9 Φ のアルミナの単管、2) 内径が 7mm (外径が 10mm) の 10/7 Φ のアルミナの単管、3) 内径が 4mm (外径が 6mm) の 6/4 Φ のアルミナの単管の 3 種の支持管を用意した。材料や多孔体の物性は多チャンネル型基材と同じものとした。その素単管を用いて内壁の径を狭小化して製膜する基盤技術の開発を行った。

合成条件の適正化は管状ゼオライト膜の外膜での合成条件を基本に行った。特に適正化した条件は種結晶の担持を左右する因子である。種結晶を担持する工程でのディップの条件を検討し、より管状の外膜の結晶形態に近いゼオライト多結晶体ができるような条件を探索した。

合成後の膜の電子顕微鏡画像と X 線回折図を図 2.1.1-94 に示す。その結果、単管の内側に合成された膜においても、外膜に認められる特定反射面からのピークから示される配向膜が形成されていることがわかった。さらに、電子顕微鏡観察の結果、結晶がお互い干渉しあいながら成長している緻密な多結晶薄膜体が形成されていることを確認した。

■ 12/9 ϕ 支持管の内壁への製膜の試みの結果

— 膜のモルフォロジーと配向性 —



・上の内壁の膜の結晶は緻密に形成されている。配向性も有り。

■ 各径での合成された膜の表面 (SEM画像)

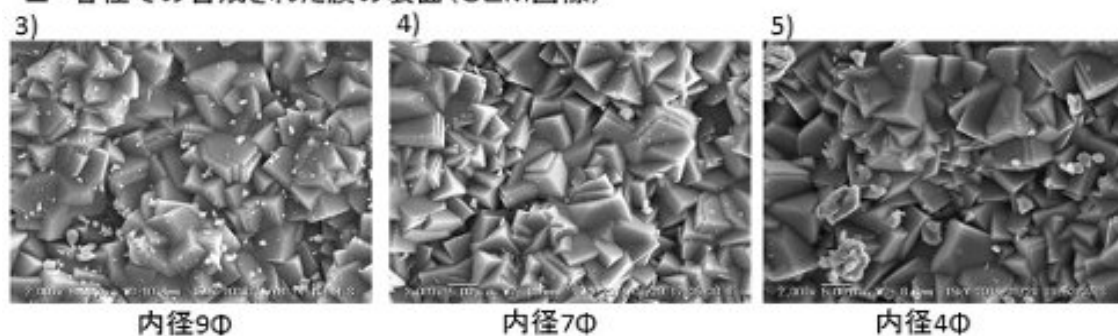


図 2.1.1-94 12/9 ϕ 指示管の内壁への製膜の試みの結果

さらに、合成した内膜を透過分離実験でその性能を測定した。透過分離実験は浸透気化分離法（pervaporation）で行った。条件は供給液温度が 70℃で、供給液組成は水 10wt./IPA 90wt.%である。膜評価測定の結果、12/9Φ のアルミナの素管と 10/7Φ のアルミナの素管の内壁に合成した膜は分離係数が 1000 以上の性能を発揮した(表 2.1.1-16)。一方、さらに製膜が困難であった 6/4Φ のアルミナの素管の内壁へ合成した膜の分離係数は 380 であった。これらの分離係数は本プロジェクトの膜性能の最終目標を達成する水準である。

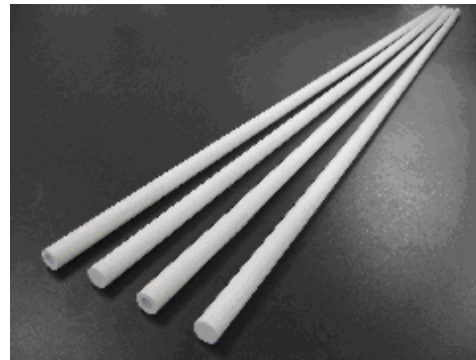
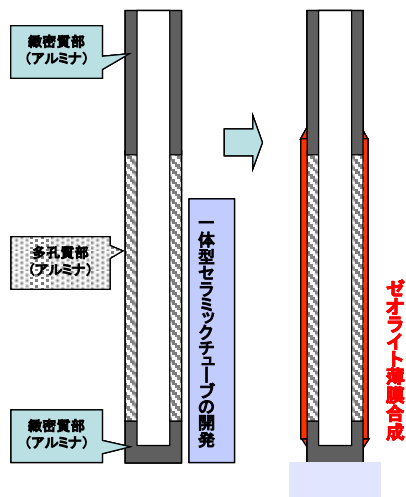
表 2.1.1-16

外径/内径 (mm)	Q (kg/m ² ・h)	α (-)	漏れ (wt%)	Kw (mol/m ² ・s・Pa)	Ka (mol/m ² ・s・Pa)
φ 12/φ 9	4.7	2300	0.38	3.8E-06	1.8E-09
φ 10/φ 7	4.7	1100	0.77	3.8E-06	3.6E-09
φ 6/φ 4	5.6	380	2.3	4.5E-06	1.3E-08

これらの結果は、内径 7mm の孔を複数持つ多チャンネル型基材においては分離係数 1000 を超える脱水分離性能を発揮する膜を作製する基盤技術、一方、内径 4mm の孔を複数持つ多チャンネル型基材においては分離係数 200 を超える脱水分離性能を発揮する膜を作製する基盤技術を開発したことを示す。

日立造船株式会社

本開発の目的とする膜エレメントは、樹脂材料（熱収縮チューブ）などを含まず、すべて無機材料を用いて一体型で構成されるゼオライト膜エレメントである。すべて無機材料化とすることで、耐久性に優れ、より高温、高圧の条件下でも運転可能になることが期待される。膜エレメントの構造模式図および外観イメージを図2.1.1-95に示す。膜エレメントの基盤となるアルミナ管は、一端が緻密質の封止構造であり、もう一端が緻密質の開口構造であって、その間の中央部が多孔質状である一体型のアルミナ製支持体（φ 16-1150L）である。本開発では、その支持体の外表面上に水熱合成法によってゼオライト薄膜を成膜させて、一体型のゼオライト膜エレメントを開発する方法を採用した。



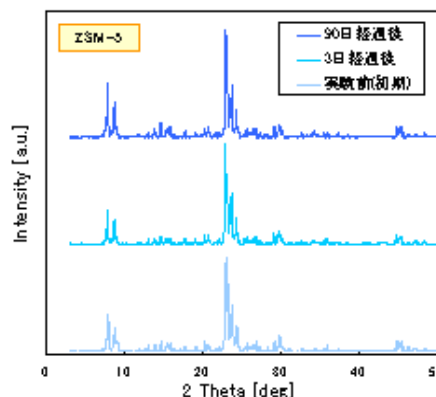
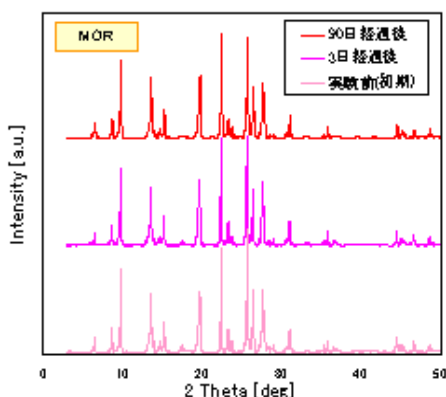
(a) 構造模式図

(b) 外観イメージ

図2.1.1-95 一体型膜エレメントの模式図および外観イメージ

また、本開発における膜材料において、従来実用化されてきたA型ゼオライト膜が、本開発の適用先である高含水IPAおよび酢酸の脱水プロセスにおいて耐水性・耐酸性を持たないために利用できないことから、A型ゼオライトよりもゼオライトを構成するSi/Al比が高く、結晶細孔径が比較的小さなFAU(Y)、MFI(ZSM-5)およびMORの各ゼオライト種に着目した。

まず始めに、膜材料としてのゼオライト種(MOR、ZSM-5)に関する耐酸性の試験を行った。MOR型およびZSM-5型の2種のゼオライト粉末を50wt%酢酸水溶液に浸漬させた後、オートクレーブ密閉容器にて120℃で所定時間加熱し、この試験前後におけるゼオライト粉末のXRDパターンを比較した。結果の一例を図2.1.1-96に示す。この図より、MORとZSM-5ともに試験3日後、90日後のXRDパターンは、ピークの位置、強度比ともに試験前のものと変化が見られないことから、MORとZSM-5は、酢酸含有プロセスにおいても耐酸性に有効な膜材料であると考えられる。



(a) MOR

(b) ZSM-5

図2.1.1-96 酢酸試験前後におけるゼオライト粉体のXRDパターン

次に、短尺支持体(10cmレベル)を用いたMOR膜およびZSM-5膜の成膜試験に関する基礎的な合成条件について検討を行った。成膜方法は、種結晶による二次成長法で合成を行い、この際の合成条件は早稲田大学松方教授らの方法に準じた。この試験では、支持体として一体型膜エレメントを構成する多孔質部を切り出したものを使用し、合成によって形成されるMORおよびZSM-5のゼオライト層とのマッチングを評価した。

支持体表面に合成したゼオライト層のXRDパターンと、種結晶として使用したゼオライト粉末(MORおよびZSM-5)のパターンとの比較を図2.1.1-97に示す。これらの図より、成膜後のゼオライト層が種結晶に使用したゼオライト種 (MOR又はZSM-5) に大きく依存し、種結晶に類似した結晶構造に成長することがわかった。

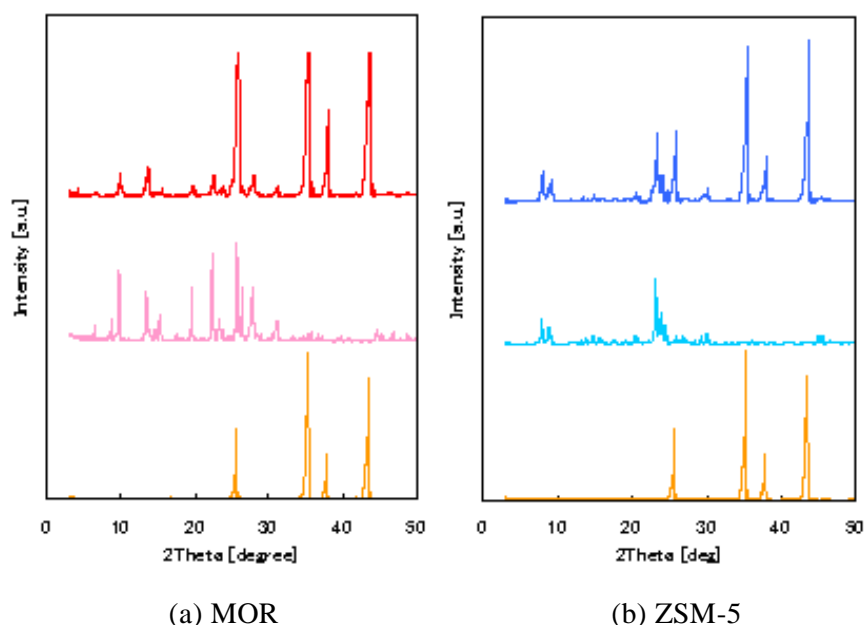
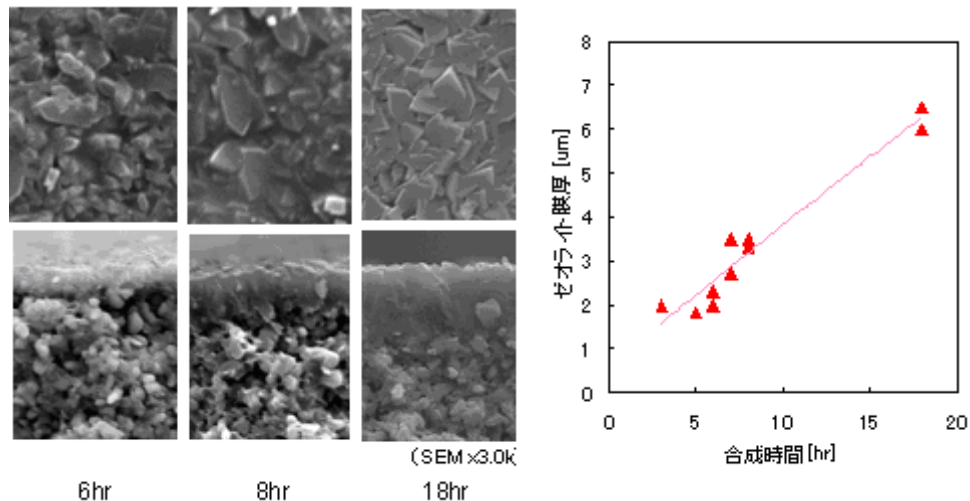


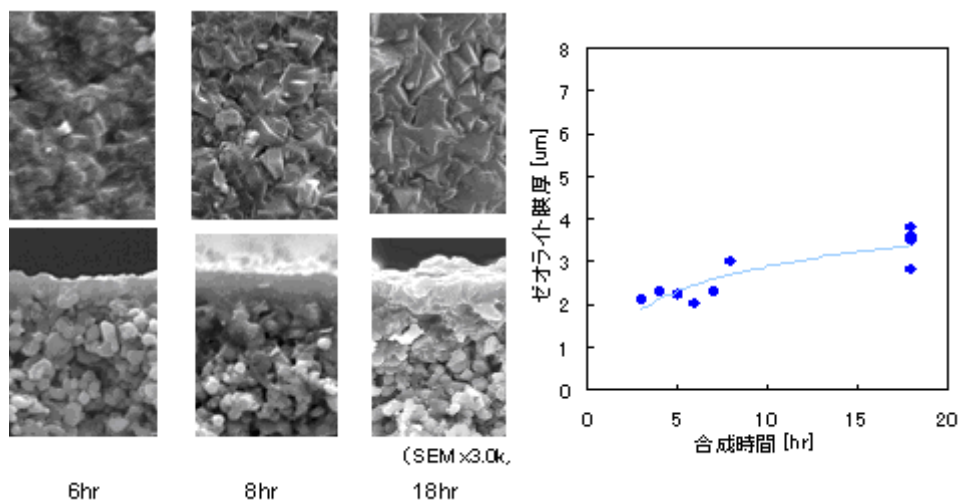
図2.1.1-97 成膜後ゼオライト層と種結晶、支持体のXRDパターン比較
(上：成膜後ゼオライト層、中：種結晶、下：支持体)

また、MORおよびZSM-5における合成時間と成膜状況の関係について試験を行った。合成時間と成膜状況、および合成時間とゼオライト層厚みの関係をMORとZSM-5についてそれぞれ図2.1.1-98および図2.1.1-99に示す。図2.1.1-100より、MORは合成時間に伴って表面の結晶粒子形状・モルフォロジーが明瞭に変化し、膜厚も大きくなることがわかった。この際の膜厚は、合成時間に伴ってほぼ直線的に増加する傾向が認められた。一方、ZSM-5では、図2.1.1-99より表面の結晶粒子形状はMORと同様、合成時間とともに明瞭に変化するものの、膜厚の変化はMORに比較すると顕著に現れなかった。このように膜厚と合成時間の関係が両者において異なることから、ZSM-5とMORで異なる膜形成のメカニズムを持つことが示唆された。



(a) 合成時間と成膜状況観察 (b) 合成時間とゼオライト膜厚の関係

図2.1.1-98 成膜特性の把握(MOR)



(a) 合成時間と成膜状況観察 (b) 合成時間とゼオライト膜厚の関係

図2.1.1-99 成膜特性の把握(ZSM-5)

また、ZSM-5膜においては、PV性能試験の測定時間に対する依存性が示され、透過度および分離係数が測定時間とともに増加する傾向が見られた。この時の透過度は、従来文献にて報告されてきたものと比較して大きな値が得られており、本試験にて成膜したゼオライト層(ZSM-5)では透過メカニズムとして粒界層の関与も予想されたことから、ZSM-5膜の結晶粒子境界付近のTEM観察を行った^{*}。図2.1.1-100のTEM観察結果より、本試験で成膜したZSM-5膜では顕著な粒界層の発生は認められず、結晶粒子同士が比較的密接した構造を持つことが明らかとなった。また、PV性能試験前後におけるXRDパターンを比較したところ(図2.1.1-101)、試験前後においてピーク位置および強度で特に差異は認められず、ゼオライト層のバルクとしての構造的な変異は起こっていないものと推測できた。

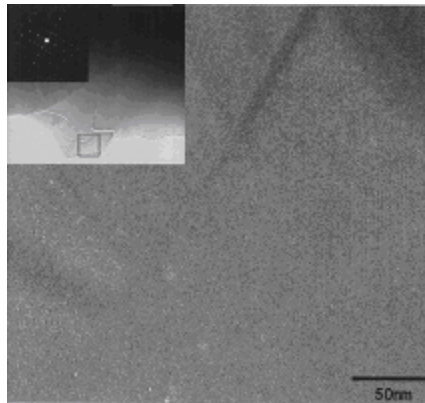


図2.1.1-100 ZSM-5膜の結晶粒子境界付近TEM観察*)

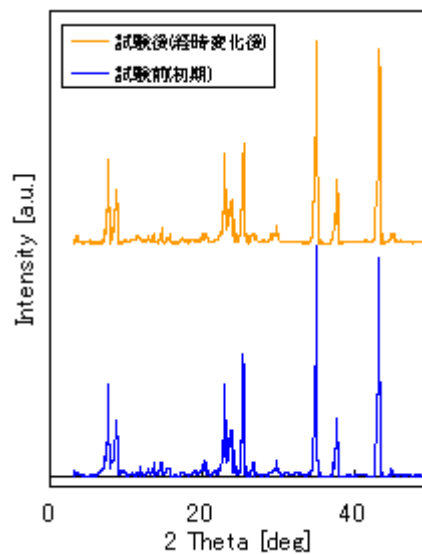
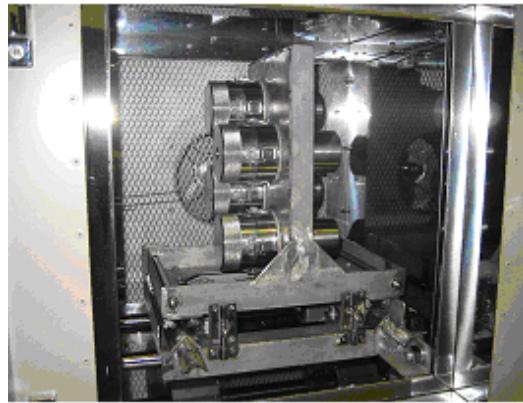


図2.1.1-101 PV性能試験前後におけるZSM-5膜のXRDパターン

長尺(1m)の一体型管状分離膜の製造法に向けた対応として、合成反応過程における反応容器内の反応液温度および組成を均一に保つために、反応容器を水平方向に揺動させることによって反応容器内の反応液を攪拌する方法(揺動式反応)を試行した。この合成反応過程の温度および組成の均一化を図ることによって、膜が長尺になった際の長さ方向(1mレベル)に対する成膜状態の均質化を促すとともに、成膜ロット間の膜性能の安定化及び成膜の再現性が向上すると期待される。この概念に基づいて設計・試作した短膜(10cmレベル)でのIPA脱水用短膜製造装置を図2.1.1-102に示す。この装置では、合成初期において反応器内部の温度を速やかに上げる操作が必要となるため、加熱ヒーター容量を大きくするとともに、所定温度以上への過昇温を防止するために急速冷却ファンが備えられている。また、反応容器はホルダーの水平方向に可動台へ取り付けられ、長手方向(支持体の長さ方向)と同じ向きの水平にスライドすることが可能となっている。この方式は、機器構造が簡単であるだけでなく、使用する反応液容量(原料、廃液等)も少なく抑えられることから、長尺膜(1mレベル)の本数が多くなった量産規模にも十分適用可能な構造と考えている。



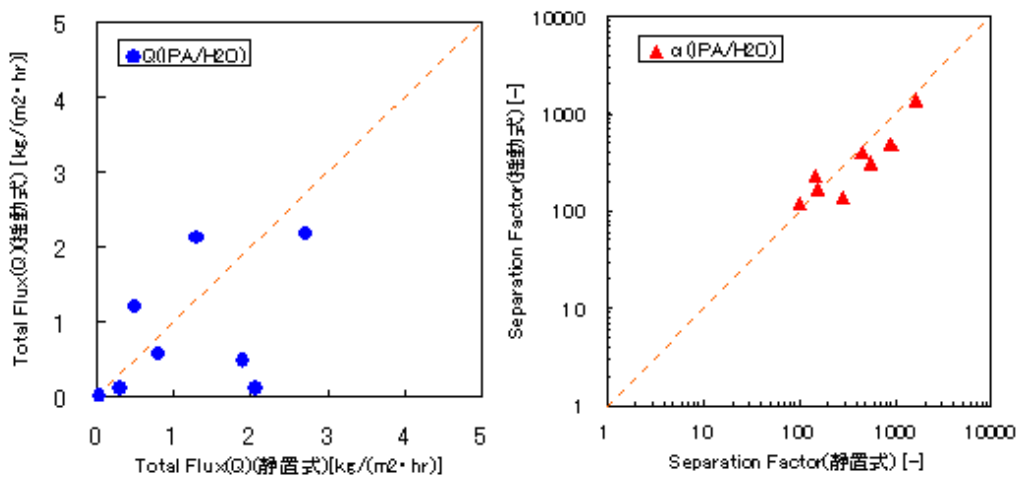
(a) 装置外観



(b) 反応容器ホルダー可動台

図2.1.1-102 IPA脱水用短膜製造装置(揺動式反応)

IPA脱水用短膜製造装置を用いてZSM-5膜を成膜し(揺動式反応)、これと同じ成膜条件にて従来法(静置式反応)で成膜したZSM-5膜との性能を比較したものを図2.1.1-103に示す。図2.1.1-103より、静置式反応(従来法)と揺動式反応によって成膜した各々のZSM-5膜の透過速度、分離係数を比較すると、分離係数はどちらの方式とも1:1を示す破線上に分布しており、ほぼ同等の性能が得られていることを確認できた。一方、透過速度では、静置式反応に比べて揺動式反応がやや低くなる成膜条件とやや高くなる成膜条件があり、揺動式反応に適した成膜条件が存在することがわかった。



(a) 透過速度

(b) 分離係数

図2.1.1-103 静置式/揺動式によって成膜した分離膜の性能比較

このことから、揺動式反応を用いてZSM-5膜の各種成膜条件の最適化を試行した。この結果図2.1.1-104(a)に示すとおり、従来の膜性能で見られた性能のばらつき範囲(透過

速度 $0.1\sim 2\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{hr})$ 、分離係数 $30\sim 1000$)を、特に分離係数で大幅に縮小することができ(透過速度 $4\sim 7\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{hr})$ 、分離係数 $400\sim 4000$)、長尺膜量産に向けて製造ロットにおける性能の分布や差を抑制する効果が得られた。また、この時に得られたZSM-5膜を用いて、高含水領域(IPA/水-分離系)におけるPVモードおよびVPモードの膜性能を調べたところ、図2.1.1-104(b)に示すとおり短膜レベルで最終目標をクリアすることを確認した。

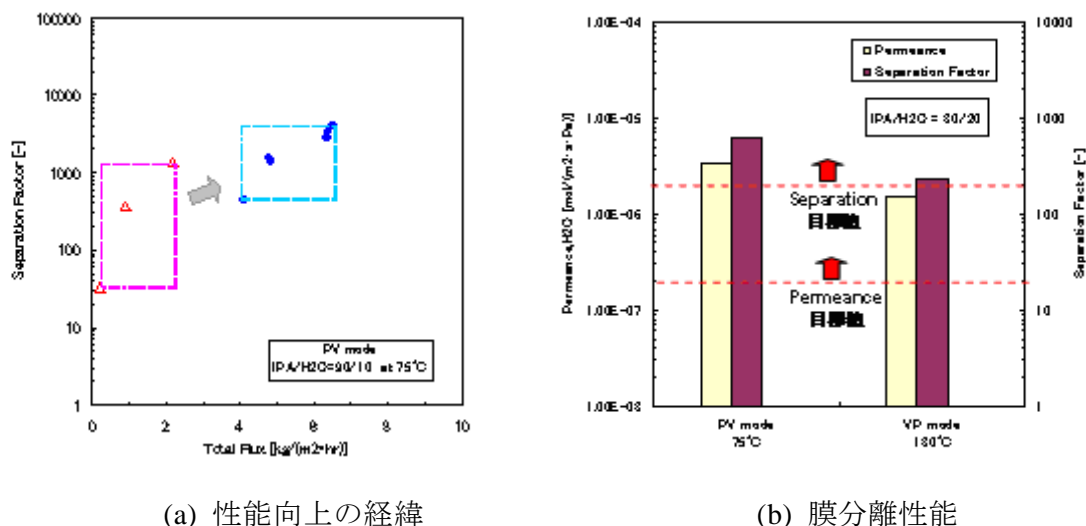


図2.1.1-104 静置式/揺動式によって成膜したZSM-5膜の性能比較

また、MOR膜についても同様にして揺動式反応の成膜条件を検討したところ、図2.1.1-105(a)に示すとおり、酸性領域(酢酸/水-分離系)の中で水分量の減少した領域(酢酸濃縮領域)においても十分に高い分離係数を維持していることが判明した。またこの酢酸/水-分離系でのPVモードおよびVPモードにおける膜性能を調べたところ、図2.1.1-105(b)に示すとおり短膜レベルで最終目標をクリアすることがわかった。

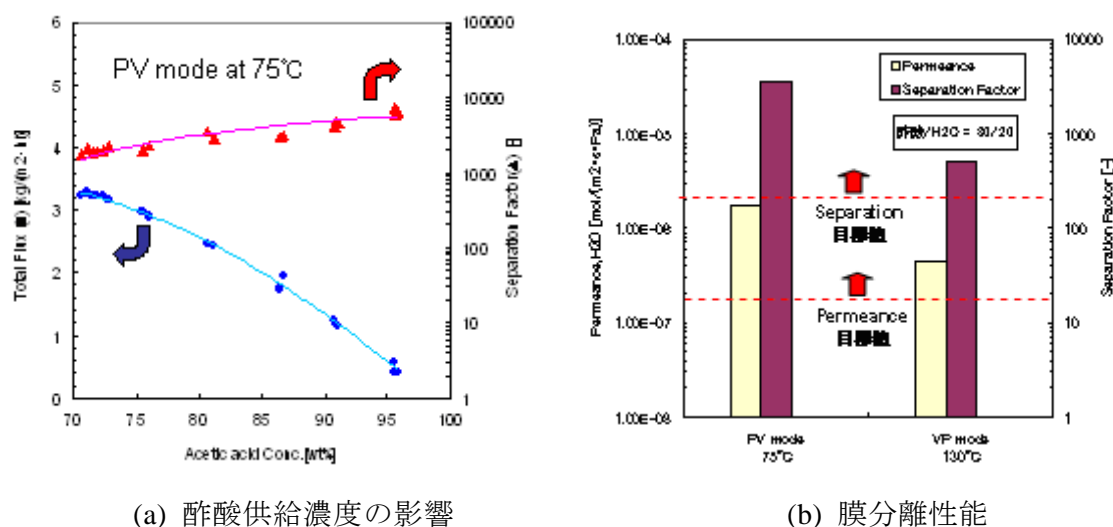


図2.1.1-105 静置式/揺動式によって成膜したMOR膜の性能比較

短膜レベルで得られた成膜条件の知見に基づいて、長尺(1mレベル)の一体型管状分離

膜の工業的な製造方法を検討した。静置式反応と比較して、揺動式反応が膜性能分布のばらつきに対して抑制効果が見られたことから、長尺膜製造法においても揺動式反応を試行した。ここでも短膜での成膜と同様にして、2.1.1-106(b)に示すような水熱合成反応を行う際には反応器を水平膜長さ方向に揺動し、反応容器内部の反応液組成・温度を均一に保つように行った。

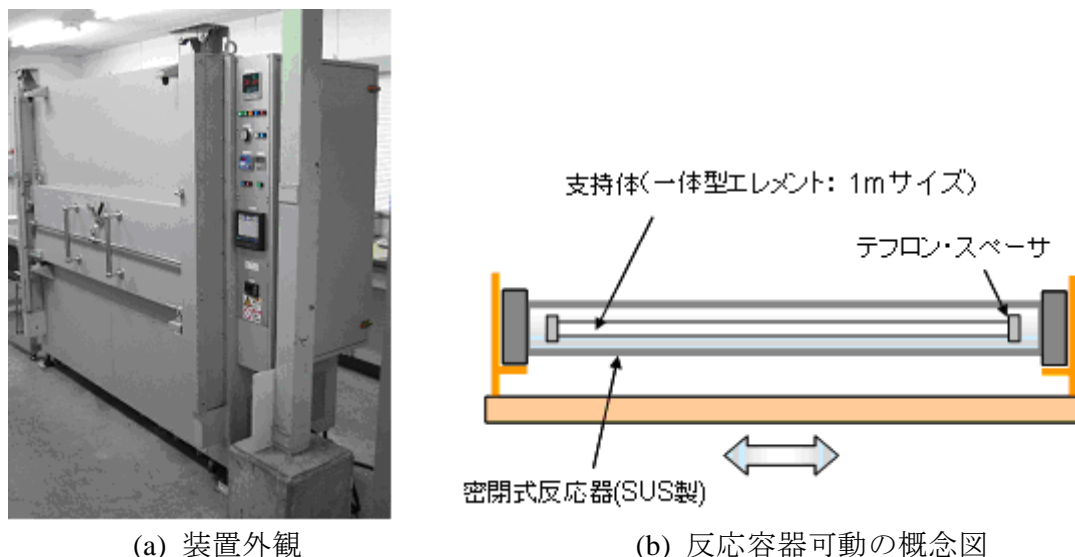
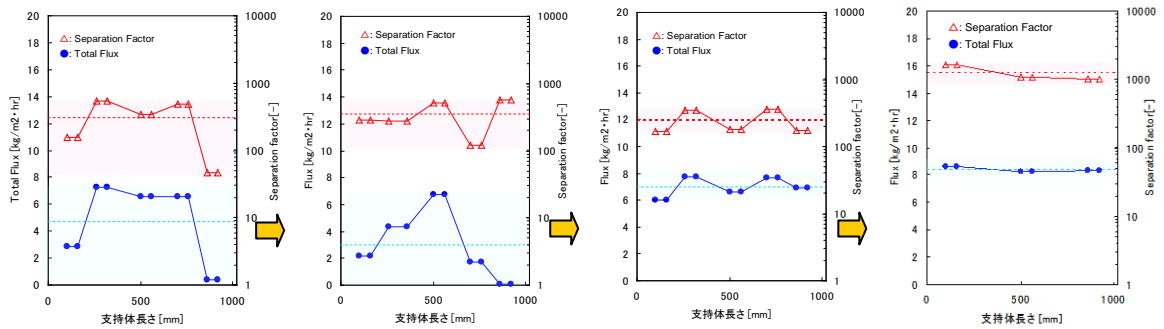


図2.1.1-106 長尺膜製造装置(揺動式反応)

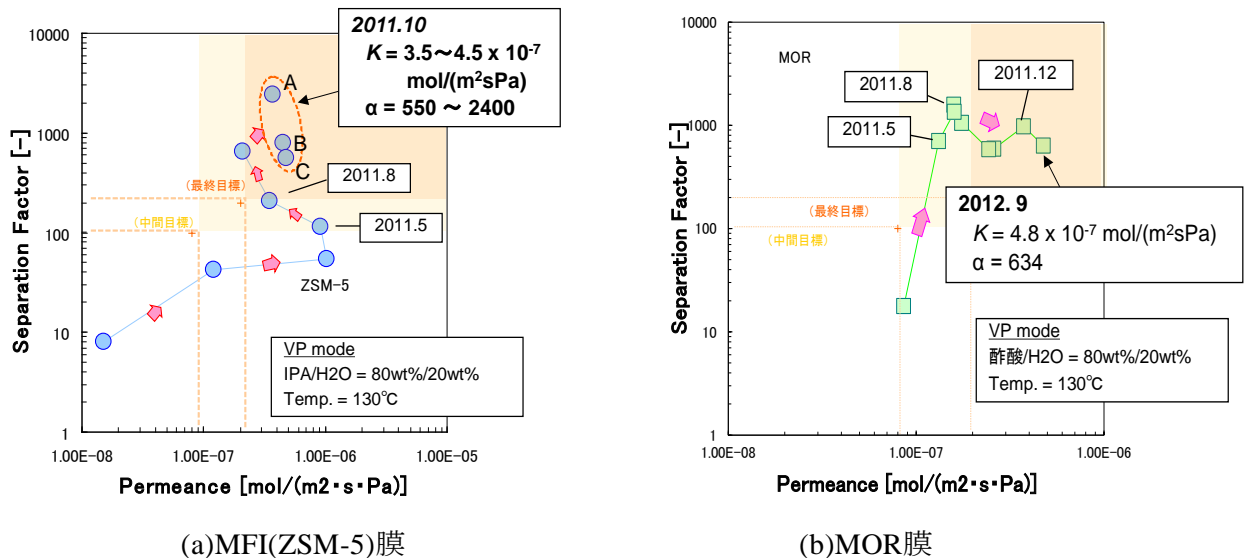
長尺膜の製造においては、①膜単体における膜長さ方向の性能ばらつき抑制、②製造ロット間の膜性能再現性の向上、といったことが工業化を目指す上で重要な要素となる。そこで、まず膜長さ方向の性能分布に関して、ZSM-5膜の製造における反応容器内部の攪拌に寄与する揺動速度の影響を調べた。揺動速度を変化させた場合の成膜サンプル(1mレベル)から、各部位を切り出してIPA/水-分離系におけるPVモードの性能評価を行った。図2.1.1-107に膜長さ方向に対する透過速度と分離係数の性能を示すが、膜長さ方向の性能は揺動速度に大きく依存しており、揺動速度が低い時には両端部で膜性能が著しく低下することがわかった。また、揺動速度が中程度になると中央部を最高値として対称となる性能分布(特に透過速度)が現れ、その性能のばらつき自体は増大した。さらに、揺動速度が高い時には膜長さ方向のばらつきは少なくなり、膜単体の長さ方向全体にわたって短膜レベルで得られた膜性能とほぼ近似した性能が得られることがわかった。これらの結果から、長尺膜の揺動式反応における揺動速度を最適化することによって、膜単体の長さ方向の膜性能のばらつき抑制が可能となった。



揺動速度: (低) → (高)

図2.1.1-107 ZSM-5膜長さ方向膜性能に及ぼす揺動速度の影響(揺動式反応)

図2.1.1-108は、高含水領域IPA/水分離系ではMFI(ZSM5)、酸性領域酢酸/水分離系ではMORの一体型膜エレメント(1ml)による長尺膜開発の開発推移を示している。



(a)MFI(ZSM-5)膜

(b)MOR膜

図2.1.1-108 一体型膜エレメント(1mLサイズ)によるMFI(ZSM5)、MOR膜の開発推移

MFI(ZSM-5)膜では開発初期より透過速度の増加を行った後、分離係数の改善に注力して透過速度と分離係数のバランスを取ることに成功した。また、MOR膜では分離係数の増加を得た後、透過速度を向上する方向性で開発を行った。

この結果、MFI(ZSM-5)膜およびMOR膜ともに一体型膜エレメント(1ml)において最終目標を達成することができたとともに、量産に向けて工業的に利用可能な製造方法を確立することができた。

表2.1.1-17に、工業的な製造方法(揺動式反応)を用いて一体型膜エレメント(1mlサイズ)に成膜したゼオライト分離膜の性能をまとめた。高含水領域IPA/水分離系では、FAU(Y型)膜において適用条件に従って透過速度と分離係数を選択できるようにすると共に、分離膜の耐久性が要求される場合にはMFI(ZSM-5)膜の利用を可能とした。また、酸性領域酢酸/水分離系ではMOR膜の適用を行った。これらの結果、高含水領域、酸性領域のす

べてにおいて最終目標を達成することができた。

表2.1.1-17 一体型膜エレメント(1mlサイズ)の膜分離性能

分離系	ゼオライト 膜種	膜サイズ	VP mode (130°C)*)		評価
			透過係数 [mol/(m ² ・s・Pa)]	分離係数 [-]	
IPA/H ₂ O	FAU	長尺(1m) 一体型膜エレメント	5.4 × 10 ⁻⁷	>4500 (検知なし)	最終目標クリア 高速度透過型を開発
			2.5 × 10 ⁻⁶	4000	
			7.0 × 10 ⁻⁶	103	
	ZSM-5	長尺(1m) 一体型膜エレメント	3.5-4.5 × 10 ⁻⁷	550-2400	最終目標クリア
酢酸/H ₂ O	MOR	長尺(1m) 一体型膜エレメント	3.7 × 10 ⁻⁷	976	最終目標クリア

*) IPA/H₂O = 80wt%/20wt%, 酢酸/H₂O = 80wt%/20wt%

図2.1.1-109は、工業的製造法(揺動式反応)を用いて準量産スケールで成膜したMOR膜の一体型膜エレメント(1mlサイズ)の性能分布を示している。長尺膜の性能検査(QC)はPVモードで行っており、図中の破線(透過度1 × 10⁻⁶mol/(m²・s・Pa)、分離係数1000)を維持していれば酢酸/水のVPモードで最終目標値をクリアするとの相関を予め得ている。図中の(I)、(II)、(III)は長尺膜の開発推移を示しており、長尺膜の準量産スケールに入った当初(I)は、透過度も分離係数も満足いかない結果だったが、分離係数を向上させた(II)に引き続き、(III)では最終目標に対して非常に高い歩留まりでMOR分離膜を製造することが可能になった。

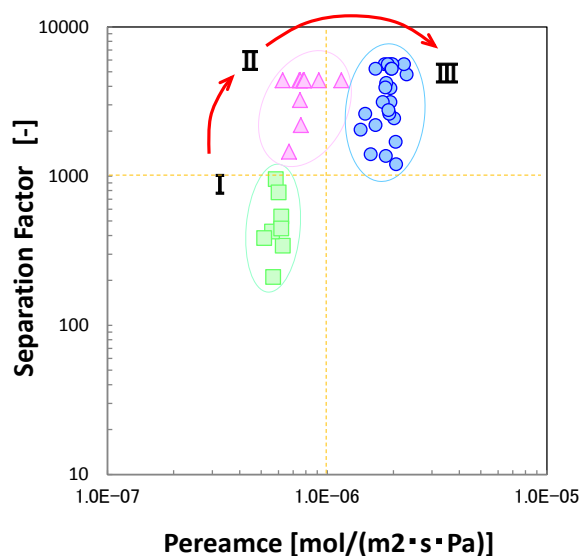


図2.1.1-109 工業的製造方法(揺動式反応)によるMOR分離膜の性能分布推移

【成果の意義】

早稲田大学

IPA 脱水用としては、Y 型ゼオライト膜が高含水条件下で脱水膜として有望であることを実験的に示し、実環境化試験に向けての基盤となった。また、膜の合理的研究手法の確立に向けて、アルミナ多孔質支持体のゼータ電位の測定に世界で初めて成功したほか、ゼオライト種結晶のゼータ電位や種結晶の凝集体構造、さらには膜の形成過程なども明らかにしたことは、極めて先駆的な成果である。

酢酸脱水用としては、MOR 型ゼオライト膜がほぼ完全に酢酸の透過を阻止することができることを発見した。膜による酢酸脱水技術の実用化見込みの前倒しにつながる大きな成果が得られた。

芝浦工業大学

ゼオライト膜の修復技術の検討として、「高温 CVD に用いる反応種の選定」、「蒸着条件の最適化」、「CVD 前後の透過比較による透過機構検討」、「最適膜構造の提案」の 4 点に関して研究・開発を行った。まず、修復技術として、シリカ系反応種として、propyltrimethoxysilane (PrTMS) が最適であることを、3 種の蒸着試験 (ゼオライト粉末、多孔質セラミック、ゼオライト膜) にて選定した。簡易な方法にて、ゼオライト膜の性能を保証する方法の確立ができたといえる。次に、「最適膜構造の提案」としては、ゼオライト膜の結晶と結晶の間隙である粒界に注目した。粒界を考慮した透過式 (式 2.1.1-(4)) を提案し、粒界を独立で議論できる基盤を確立した。そして、CVD 処理に加え、イオンビーム処理、アルカリ処理といった、各種後処理を用い、結晶間隙である粒界に透過選択性があることを実験的に示した。これら後処理とパームポロメーターを組み合わせることで、この選択性を示す粒界サイズを、イソプロピル水溶液の分離系で MOR 膜の場合「0.9 nm 以下」と具体的に示した。水透過流束には「MOR の結晶性」が重要であると結論した。これにより、ゼオライト膜の微細構造を考慮した設計が可能となった。ゼオライト膜の微細構造を具体化した研究例はなく、今後は、理想的な膜構造を想定した膜開発への展開が期待できる。

大阪大学

膜構造の経時変化を観察することによって、種結晶法におけるゼオライト膜の形成メカニズムを明らかにした。今回の製膜の対象である SAPO-34 膜、MCM-22 膜に限らず、ゼオライト結晶の核生成、成長に関して汎用性の高いメカニズムを提案し、種結晶の役割、膜構造への影響を明らかにした意義は大きい。さらにその知見をもとに新規な種結晶を合成し、緻密なゼオライト膜を迅速に合成できる手法を開発した。さらに、本研究では、特に、ゼオライト細孔と結晶間空隙 (非ゼオライト孔) のそれぞれの透過・分離への寄与を調べ、分離のメカニズムを明らかにした。本手法はゼオライト膜の新しいキャラクタリゼーション法である。

宇都宮大学

高度な分離が必要になる場合や高温分離操作が必要になる場合には支持体の選択や

シール法が、分離プロセスの成否を左右することになる。この問題を解決するために、耐熱性の支持体として多孔質ステンレスを用い、シール法としてテーパ構造の利用を提案した。多孔質ステンレス管上へ ZSM-5 や NaY 型ゼオライト複合膜の製膜条件の検討を行ない、ステンレススチール(SUS)支持体をオートクレーブ中に逆さ吊りすることで、均質な水熱合成を可能にしたことは、今後の必要性が増すであろう高温下での分離に対応できる技術に道筋をつけることができたという点で、意義ある成果である。濃縮プロセスに関する研究では、循環型蒸気透過試験装置によるイソプロピルアルコール濃縮過程において、水濃度が低下するに伴い IPA 濃縮速度の急激な減少が観測された。その対策として、2 段階法つまり後半の高濃度 IPA 領域（水濃度が低い）では、分離係数は低くとも高いパーミアンスを有する性能の膜を利用することで、IPA 濃縮速度を向上させることができることを実証した。このことは、プロセス設計の指針として活用されていくことが見込まれる。

山口大学

規則性ナノ多孔体としてはフォージャサイト (FAU)、ZSM-5(MFI)およびモルデナイト (MOR) を取り上げ、膜合成のための最適水熱合成条件（反応温度、圧力、原料組成、濃度等）の検討とその分離性能の評価を行った結果、1) FAU (Y) 型については製膜温度を従来法の 100°C から 110°C、さらに、合成初期に 140°C にあげることにより薄膜化が可能であることを実証して透過流束を向上させ目標値を達成した。2) 耐酸性の MFI 型ゼオライトは、一般には骨格の Si/Al 比が大 \sim ∞ の疎水性ゼオライトで、水/有機液体分離系で高い有機物選択性を示すことが報告されているが、Si/Al 比を小さくすれば親水性が高まり、耐酸性の水選択透過膜を作成できること、特に、高価なテンプレートであるアンモニウム塩に代わりフッ化物イオン含有の原料ゲルを用いた Al リッチ ZSM-5 膜の合成が可能であることを明らかに出来、目標値を達成した。3) MOR 膜についても、フッ化物イオン含有の原料ゲルを用い製膜方法が有効で、ZSM-5 膜と同様に優れた水選択透過性の膜で、特に酢酸脱水に高い分離性能を示すことを明らかに出来た。

三菱化学株式会社

耐水性と耐酸性を有する長さ 1 m 以上の長尺ゼオライト膜の工業的製造のため、規則性ナノ多孔体として高シリカチャバサイト型ゼオライトを選定した。製膜のための水熱合成の条件と実用的な膜性能を發揮する膜の製膜条件を見出し、さらに適正合成条件での長尺化、量産化の要素技術を開発した。

その結果、水の透過度が 1.0×10^{-6} [mol/m² sec Pa] 以上、分離係数が 10,000 以上の膜分離性能を發揮する 1m 丈の高シリカチャバサイト型ゼオライトを再現性よく多数本製膜する技術を確立した。この結果は、工業的な意味で実用的な水準を越えた高い水の透過度と、これまで報告例がまれなレベルの非常に高い分離性能を両立している。今後、化学工業における高度脱水分離に実用化されることが期待される。

日立造船株式会社

高含水領域及び酸性領域において安定的に利用できるゼオライト種を選定し、これら

のゼオライト種を工業的に適用可能な長尺膜(1 m サイズ)として創製でき、性能としても最終目標を達成することができた。また、準量産スケールでのゼオライト成膜においても高い歩留りを得ることもできた。

この全て無機材料化された一体型の長尺膜エレメントの量産技術まで見通しが立ち、最終目標性能を達成できたことは、膜分離技術を石油化学産業分野に対して導入に際して、耐久的な面からの信頼性や経済性のメリットを具現的なものとし、これらの分離膜の実用化に向けて更に大きく踏み出すことの意義を高めた。IPA や酢酸の脱水プロセスのみならず、色々なプロセスでの省エネに貢献できる分離操作として期待される。

【知的財産権の取得】

早稲田大学

特許：2 件

- 「モルデナイトゼオライト膜およびその製造方法」特許番号 4527229

2010 年 6 月 11 日

- 「支持体ーゼオライト膜複合体の製造方法」特願 2011-198745

2012 年 9 月 12 日

芝浦工業大学

特許：1 件

- 「酸分離用逆浸透膜」特願 2014-026214 (2014) 野村幹弘，池田歩，松山絵美

出願日 2014 年 2 月 14 日

大阪大学

なし

宇都宮大学

なし

山口大学

なし

三菱化学株式会社

特許：1 件

- 「長尺化無機多孔質支持体ーゼオライト膜複合体の製造方法」

2011 年 11 月 2 日

日立造船株式会社

特許：3 件

- 「ゼオライト分離膜、およびその製造方法」2010 年 9 月 1 日

- 「ゼオライト分離膜の製造方法」2009 年 12 月 2 日

○「分離膜による水の分離方法」2009年10月19日

【成果の普及】

早稲田大学

国内31件、国外11件(うち7件が招待講演)の学会発表を行い、精力的に成果の普及に努めた。本研究プロジェクトは国内外に大きな反響を得ている。特許も上述の通り2件取得した。論文投稿についても2報を報告した。

芝浦工業大学

成果の普及に関しては、国内外の学会発表を中心に行った。今回の成果に基づく発表文献も12報であるが、学会発表は116件あり、広く成果の普及に努めたと考えている。

大阪大学

学術論文発表を2報、国内学会発表を12件、国際会議発表を1件行い、成果の普及に励んだ。

宇都宮大学

成果としては、国内学会発表12件、国際会議発表2件をおこない、国内の化学工学会では、発表学生の2名がポスター発表賞を受賞するなど成果の普及に取り組んだ。

山口大学

今回の成果は、論文発表件数4件、国内学会発表10件、国際会議発表2件の報告を国内外でおこない成果の普及に励んでいる。

三菱化学株式会社

成果は、論文発表件数3件、国際会議発表8件の報告を行い成果の普及を行った。

日立造船株式会社

高含水領域及び酸性領域において適用可能な膜分離装置をユーザーへ提供することが可能となり、実用化に結び付けていくことで成果の普及を図る。

また学会や講演会、展示会などもこれまで発表、出展をしてきており、今後も随時報告等する機会を設けていく。

【目標の達成状況】

早稲田大学

IPA脱水用ゼオライト膜については、短尺(3 cm)の管状アルミナ支持体上にY型ゼオライト膜を合成することに成功し、373 Kにおいて水の透過度が $7.63 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、分離係数3000(水/IPA = 45/55 kPa)と最終目標を順調に達成した。

酢酸脱水用ゼオライト膜については、短尺(3 cm)の管状アルミナ支持体上にMOR型ゼオライト膜を合成することに成功し、398 Kにおいて水の透過度が $1.50 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$

Pa⁻¹、分離係数>20000(水/酢酸 = 10/10 kPa)と酢酸の透過をほぼ完全に阻止するゼオライト膜の合成に成功した。また MOR 型ゼオライト膜の水/酢酸に成分系における吸着試験を行い、膜の吸着特性を評価することに成功した。

芝浦工業大学

当機関の目的は、「高温 CVD に用いる反応種の選定」、「蒸着条件の最適化」、「CVD 前後の透過比較による透過機構検討」、「最適膜構造の提案」の 4 点である。「高温 CVD に用いる反応種の選定」では、疎水的な MFI ゼオライトおよび親水的な LTA ゼオライトの 2 種を用い、イオン交換速度などをパラメータとして、最適な反応種として propyltrimethoxysilane (PrTMOS)を見出した。「蒸着条件の最適化」検討にて、この PrTMOS を用い MOR 膜の後処理を行った。中間評価時に目標である分離係数 100 を超える処理条件を見出したことより、最初の 2 項目について目的は達成した。「CVD 前後の透過比較による透過機構検討」では、中間評価での提言に基づき、CVD を含む後処理を行い、透過機構の検討を目的とした。結晶粒界と結晶中の透過を独立で記述する透過モデル式を提案し、ゼオライト膜の透過を具体的に検討した。その結果、「最適膜構造の提案」として、MOR 膜の構造として、水透過には「MOR の結晶性」、イソプロピルアルコールの選択性には「粒界サイズが 0.9 nm 以下」であることが重要であると結論した。後処理法により、ゼオライト膜構造で最も重要なパラメータである粒界サイズを具体化したことで、3)、4) についても目的は達成した。以上より、当機関の 4 点の目的をすべて達成した。

大阪大学

本研究により、種結晶塗布法における種結晶の役割、膜形成メカニズムを解明することができた。その知見を用いて、新しい迅速溶解種結晶を開発し、膜合成の迅速化が可能であることがわかった。本手法は、本研究のゼオライト膜(SAPO-34やMCM-22)に限らず、他のゼオライト膜の種結晶成長法においても適用することができる。ゼオライト膜合成のさらなる効率化に貢献できると期待している。

宇都宮大学

多孔質支持体を用いたMFI型膜等の製膜およびシール法の研究では、“金属かしめ”法によるシールを実現するために必要な多孔質金属支持体上へのゼオライトの均質な合成方法の確立に取り組んだ結果、本研究で案出した“逆さ吊り法”によって均質な膜形成が可能であることを示した。

Y 型膜等の製膜および濃縮プロセスに関する研究では、循環型蒸気透過試験装置によるイソプロピルアルコール濃縮過程を追跡したところ、水濃度が低下するに伴い IPA 濃縮速度は急激に減少した。こうした濃縮速度低下の対策として、2 段階法つまり後半の高濃度 IPA 領域（水濃度が低い）では、分離係数は低くとも高いパーミアンスを有する性能の膜を利用することで、水分離速度が高まり IPA 濃縮速度を向上させることのできる方法を提案した。この 2 段階法は日立造船によっても実証された。

山口大学

規則性ナノ多孔体としてはフォージャサイト (FAU : X、Y)、ZSM-5(MFI)およびモルデナイト (MOR) を取り上げ、膜合成のための最適水熱合成条件 (反応温度、圧力、原料組成、濃度等) の検討とその分離性能の評価を行った結果、FAU (Y) 型については透過流束の大きな膜を得ることを目的に製膜条件を種々検討した結果、製膜温度を従来法の100℃から110℃、さらに、合成初期に140℃にあげることにより製膜を薄膜化して透過流束を向上させ目標値を達成した。

ZSM-5 膜については、高価なテンプレートであるアンモニウム塩に代わりフッ化物イオン含有の原料ゲルを用いて膜を合成し、優れたアルコールおよび酢酸脱水膜を得ることができ、目標値を達成した。MOR 膜については、透過流束の大きな膜を得ることを目的に製膜条件を種々検討した結果、ZSM-5 膜と同様に優れた水選択透過性の膜を得た。MOR 膜では特に酢酸脱水に高い分離性能を示すことが明らかとなった。

三菱化学株式会社

長さ1m以上の開口管状分離膜部材として高シリカチャバサイト型膜の工業的に製造する技術を開発した。目的である分離膜部材の長尺化、量産のための要素技術の開発は達成された。開発された膜の透過性能は、水透過度が $1.0 - 2.0 \times 10^{-6}$ [mol/m² sec Pa] であり、分離係数は10,000以上であった。この膜性能は目標値を上回っており、目標は達成された。高シリカチャバサイト型膜はその化学組成においてSi/Al比率が高いので高い耐水性と耐酸性が期待される。ただし、Si/Al比率が高いゼオライトなので構造規定材である有機テンプレートを膜の結晶成長の時に使用しなければならない。そして、水熱合成直後にゼオライトに含まれている有機テンプレートを除去する焼成工程が必要となる。この焼成工程は工業化、実用化には阻害要因である。そこで、焼成工程の条件の適正化を行い、実用的な分離性能を発揮する長尺の高シリカチャバサイト型膜を製造する基礎技術を開発したことが目標達成の要因である。有機テンプレートを用いたゼオライト膜の実用化に目処をつけたことはゼオライト膜の実用化、商業化への波及効果は大きいと考えている。

多チャンネル型膜部材である円筒型多チャンネル型には直径4mmの孔が19ある。その内壁にゼオライト分離膜を製膜する技術を開発するために、内膜製膜技術の開発を進めた。具体的には外膜 (管状支持体の外表面に合成された膜) の合成条件を出発条件に、大きな孔 (直径9mm) の内壁にゼオライト膜を合成する検討から始めて、種結晶の塗布、支持管の反応容器内での設置状態など合成と結晶成長における制御因子の探索とその因子の条件の最適化に努めた。さらに、より狭い管の内側に合成できるように随時製膜条件の調整を行った。その結果、直径4mmの管の内側に実用的な性能を持つ高シリカチャバサイト型ゼオライト膜を製膜できるようになった。

日立造船株式会社

一体型膜エレメントを用いた長尺膜の工業的な製造方法確立に向けて、高含水領域 (IPA/水-分離系) と酸性領域 (酢酸/水-分離系) のそれぞれに適したゼオライト種を選定した。IPA/水-分離系ではFAU(Y型)およびMFI(ZSM-5)を、酢酸/水-分離系ではMORを長尺

膜エレメント化することができた。その際、工業的に重要な要素となる膜性能分布のばらつき抑制を行うために、揺動式反応が効果的であることを明らかにし、FAU(Y型)、MFI(ZSM-5)、MORを一体型膜エレメントとして製造することに成功した。また準量産スケールでの製造も検証し、高い歩留りを得ることができた。

これらの工業的に有効な製造方法によって成膜した長尺膜(1mレベル)の性能は、IPA/水-分離系、酢酸/水-分離系ともに最終目標(透過度: $2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、分離係数:200)を達成することができた。

高含水領域および酸性領域において安定的に利用できるゼオライト種を工業的に適用可能な長尺膜(1mサイズ)として創製し、VP方式により最終目標を達成できたことは、膜分離技術を石油化学分野に対して導入する経済メリットを具現的なものとするに供に、これらの分離膜の実用化に向けてさらに大きく踏み出すことの意義を高めた。

中間目標 (平成 23 年度末)	最終目標 (平成 25 年度末)	研究開発成果	達成度
<p>③-2-1(1) <u>イソプロピルアルコール脱水用：</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 現行の市販無機膜の水の透過度が $1 \sim 8 \times 10^{-9} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ であるのに対し、同透過度が $8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$、分離係数 100 以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。 <p><u>酢酸脱水用：</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 水透過度 $8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$、水と酢酸の分離係数が 100 以上であり、耐酸性を有する分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。 	<p><u>イソプロピルアルコール脱水用：</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 水透過度が $2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$、分離係数 200 以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。 <p><u>酢酸脱水用：</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 水透過度が $2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$、水と酢酸の分離係数が 200 以上であり、耐酸性を有する分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。 	<p><u>早稲田大学</u></p> <p><u>IPA脱水用：</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 水透過度：$7.63 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$、分離係数3000 (100℃、水/IPA = 45/55 kPa) <p><u>酢酸脱水用：</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 水透過度：$1.50 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$、分離係数 > 20,000 (125℃、酢酸/水=10 kPa/10 kPa) <p><u>芝浦工業大学</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 「高温 CVD に用いる反応種の選定」：PrTMOS がシリカ源として有効であることを見いだした。 ・ 「蒸着条件の最適化」：CVD 処理と 500℃ 熱分解を行うことで、水選択性が 	<p><u>早稲田大学</u></p> <p><u>IPA 脱水用：</u></p> <p>○</p> <p><u>酢酸脱水用：</u></p> <p>○</p> <p><u>芝浦工業大学</u></p> <p>○：この項目は、目標に達した。</p> <p>○：膜性能としては十分である。</p>

		<p>100 となった。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・「CVD 前後の透過比較による透過機構検討」：粒界の影響をガス透過試験とパーベーパーレーションの両者から評価できることを明らかにした。 ・「最適膜構造の提案」：選択性を示す粒界サイズを 0.9 nm 以下と具体的にし、水透過流束向上にはゼオライトの結晶性が重要であると結論した。 <p>大阪大学 新規な親水性ゼオライト分離膜の探索 ＜シリコリン酸アルミ系ゼオライト膜＞</p> <p>①合成法の確立 種結晶塗布法における種結晶の役割、膜形成メカニズムを解明することができた。その知見を用いて、新しい迅速溶解種結晶を開発し、膜合成の迅速化が可能であることがわかった。</p> <p>②透過分離性能 水/IPA の分離係数 1,000 以上、透過度 $10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と優れた分離性能を有</p>	<p>○：新規項目も追加し、目標を達成した。</p> <p>○：具体的な構造を明らかにし、目標を達成した。</p> <p>大阪大学</p> <p>○</p> <p>○</p>
--	--	---	---

		<p>する SAPO-34 膜を合成することができた (短尺 3 cm)。</p> <p><層状ゼオライト MCM-22 膜></p> <p>①合成法の開発 MCM-22 結晶および MCM-22 を層剥離した MCM-22(D)結晶を種結晶とした MCM-22 膜の調製法を開発した。</p> <p>②水/酢酸の蒸気透過分離 分離係数 75 以上の膜を作成した。 しかし、透過度については、$10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ とあまり大きくなく、製膜手法の改善が必要である。</p> <p>宇都宮大学</p> <ul style="list-style-type: none"> ・テーパー・シール法による新たなシール技術の開発を行うために金属製支持体を採用して、“逆さ吊り法”によって均質な膜形成が見込めることを明らかにした。 ・IPA 連続濃縮法として、膜性能の異なる分離膜を用いる 2 段階法を提案して、濃縮時間を短縮できることを実証した。 	<p>○</p> <p>△</p> <p>宇都宮大学</p> <p>○</p>
--	--	---	---

		<p><u>山口大学</u> <u>IPA 脱水用</u> • FAU(Y)膜：水/IPA (10/90 wt%)105℃ で透過度 2.7×10^{-6} mol/(m² s Pa)、分離係数 830。 • ZSM-5 膜：水/IPA (10/90 wt%)105℃ で透過度 1.5×10^{-6} mol/(m² s Pa)、分離係数 2700。 <u>酢酸脱水用</u> • MOR 膜：水/酢酸(50/50 wt%)75℃ で透過度 2.5×10^{-6} mol/(m² s Pa)、分離係数∞。</p> <p><u>三菱化学株式会社</u> <u>IPA 脱水用</u> • 高シリカチャバサイト型ゼオライト膜にて、水透過度 $1.5-2.0 \times 10^{-6}$ mol/(m²・s・Pa)、分離係数 10000 以上の工業的に利用可能な 1m 長の膜を再現性よく合成した。 <u>酢酸脱水用</u> • 高シリカチャバサイト型ゼオライト膜にて、水透過度 4.0×10^{-6} mol/(m²・s・Pa)、分離係数 5,000 の工業的に利用可能な 1m 長の膜を合成</p>	<p><u>山口大学</u> ○ ○ <u>三菱化学株式会社</u> <u>IPA 脱水用</u> ◎ <u>酢酸脱水用</u> ○</p>
--	--	---	--

		<p>した。</p> <p><u>日立造船株式会社</u></p> <p>①高含水 IPA 脱水用 FAU(Y)型および MFI(ZSM-5)型で最 終目標を達成。 膜分離条件 IPA/水 = 80/20、130°C VP-mode ●FAU(Y)型 長尺:1m レベル ・水透過度 : 2.5×10^{-6}</p> <p>mol/(m²・s・Pa) ・分離係数 : 4,000 ●MFI(ZSM-5)型 長 尺:1m レベル ・水透過度 : 3.5~ 4.5×10^{-7} mol/(m²・s・ Pa) ・分離係数 : 550~2400</p> <p>②酢酸脱水用 ・MOR 型で最終目標を 達成。 膜分離条件 酢酸/水 = 80/20、 130°C VVP-mode ●MOR 型 長尺:1m レ ベル ・水透過度 : 3.7~ 4.8×10^{-7} mol/(m²・s・ Pa) ・分離係数 : 634~976</p>	<p><u>日立造船株式会 社</u></p> <p>① : ◎</p> <p>② : ◎</p>
--	--	--	---

<p>③-2-1(1)-2 多チャンネル型膜部材 の開発</p>		<p>三菱化学</p> <ul style="list-style-type: none"> 多チャンネル型基材の内壁への製膜の要素技術開発を行い、内径7mmの管状支持体内壁に水の透過度 $3.8 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$、IPAの透過度 $3.6 \times 10^{-9} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$、分離係数1100の高シリカチャバサイト膜を製膜した。 	<p>三菱化学</p> <p>○</p>
--	--	---	----------------------

【達成度の凡例】 ◎大幅達成、○達成、△一部未達、×未達

2.1.2. 分離膜評価技術の開発

【研究開発の具体的内容】 出典：基本計画（別紙）P15、17

- a. 分離特性を支配する構造要因を明らかにする手法を開発する。
- b. 複雑な膜形状を有する分離膜の構造解析を支援するため、評価用モデル膜を用いて、分離膜の構造と分離特性の関係を明らかにする。
- c. 分離膜の分離・吸着特性評価法を開発し、膜製造プロセスの開発を支援する。

中間目標（平成 23 年度末）

- ・膜組織と分離特性の関係及び膜組織と合成条件の関係を明らかにする。
- ・開発材の支援を可能とする評価法を確立する。
- ・分離特性を支配する構造欠陥を評価するための評価法を確立する。

最終目標（平成 25 年度末）

- ・評価技術を高度化し、より微細な構造解析を可能とする技術を確立する。
- ・実環境評価によって試作材に関する技術課題を抽出し、それらを解決するための指針を示す。

【研究開発成果】

一般財団法人ファインセラミックスセンター

(1)透過電子顕微鏡（TEM）法の高度化

ゼオライトの水分離特性は、様々な微細構造因子によって影響されると考えられている。例えば、ピンホールの有無、化学組成およびその均一性、結晶欠陥および結晶粒界などが代表的である。特に、ゼオライトは単結晶薄膜を合成することができないために、分離膜は微細な結晶粒子からなる多結晶体として合成される。そのために、結晶粒界が必然的に形成され、これが分離特性に大きく影響していると考えられている。また、分離を担うゼオライト細孔は直径が 0.5~0.7 nm 程度と小さく、粒界における細孔構造の解析には電子顕微鏡による観察と組成分析がもっとも有効な解析手段となる。しかし、ゼオライトは、電子線照射による損傷が激しく、電子顕微鏡を用いた観察にはさらに観察手法の高度化が開発課題となる。

(1)-1 サブナノオーダーの空間分解能 TEM 観察

本プロジェクトでは、電子線照射に敏感なゼオライトの TEM 観察を、効率的に実施するために、必要最小限の電子線照射量で画像を撮影する低電子線量観察法を用いている。しかし、種々の結晶状態のゼオライト膜の観察を円滑に実施するために、さらに電子線照射損傷を抑制した観察法として、照射電子の加速電圧の最適条件を模索した。

図 2.1.2-1 に MFI 型ゼオライトを加速電圧 100 kV、200 kV および 300 kV で観察した高分解能 TEM 像を示す。100~300 kV の範囲で加速電圧に依存せずに、ゼオライト細孔が直接観察できる高い空間分解能での観察が可能となった。観察された白い点は、直径約 0.5 nm の細孔を直接観察されている。ゼオライトの電子線照射損傷と加速電圧

の関係は複雑であり、ゼオライトの種類や結晶性によっても最適な加速電圧は違ってくることが考えられる。本検討結果によって、サブナノメートルの空間分解能を減ずること無く、観察時の照射電流密度と加速電圧を最適化させることができ、様々な供試材の微細構造観察が柔軟に対応可能となった。これにより、効率的な微細構造解析が可能となった。

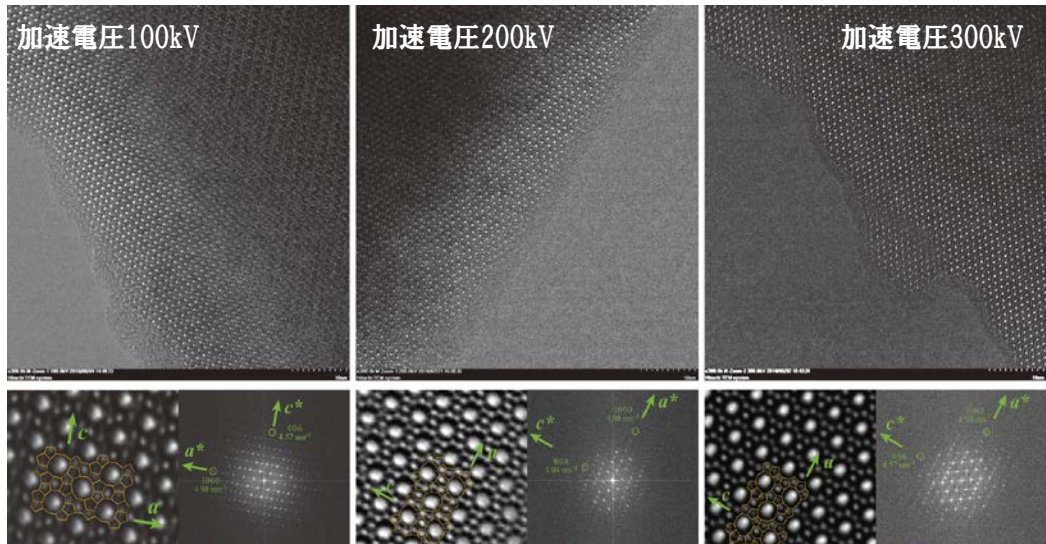


図 2.1.2-1 加速電圧 100、200、300kV で撮影した MFI の高分解能 TEM 像

表 2.1.2-1 ゼオライト膜の TEM 試料作製手法の比較

試料作製法	粉碎法	FIB法	精密イオン研磨法
試料の品質	◎	△	○
観察視野の広さ	△	○	◎
視野の選択	×	◎	○
特長	試料の薄片化に伴うダメージがほとんど入らないことから、高分解能観察用の試料として適している。ただし、観察視野が、試料全体のどの位置に相当するかは全く判定できない。	ミクロンメートルの精度でゼオライト膜中の観察対象領域を選択することができる。また、試料作製時間が短く、観察視野の試料厚も均一であるが、ただし、試料作製にともってダメージが入るため、高分解能観察に適していない。	100～数100μm程度の精度で観察視野を選択することができる。観察視野が広く、薄片化に伴う試料ダメージも小さいことから、ゼオライト膜の高分解能観察用試料の作製方法として一番優れている。ただし、平板以外の物質については、TEM観察試料の作製が難しくなることが多い。

ゼオライト膜あるいはゼオライト粉末 TEM 観察に必要な薄片試料の作製方法としては、表 2.1.2-1 に示す 3 通りが考えられる。各々、一長一短があり、目的に応じた使い分けが必要である。しかし、高分解能観察に最も適している精密イオン研磨法は通常平板試料を対象として加工方法が確立しており、これまで円筒状を対象とした精密イオン研磨法による TEM 観察用薄片試料の作製方法は存在しない。本プロジェクトで

は結晶粒界をサブナノメートルの空間分解能で観察することが重要であることから、精密イオン研磨法による TEM 試料の作製が不可欠であると考え、新たな精密イオン研磨法の開発を行った。

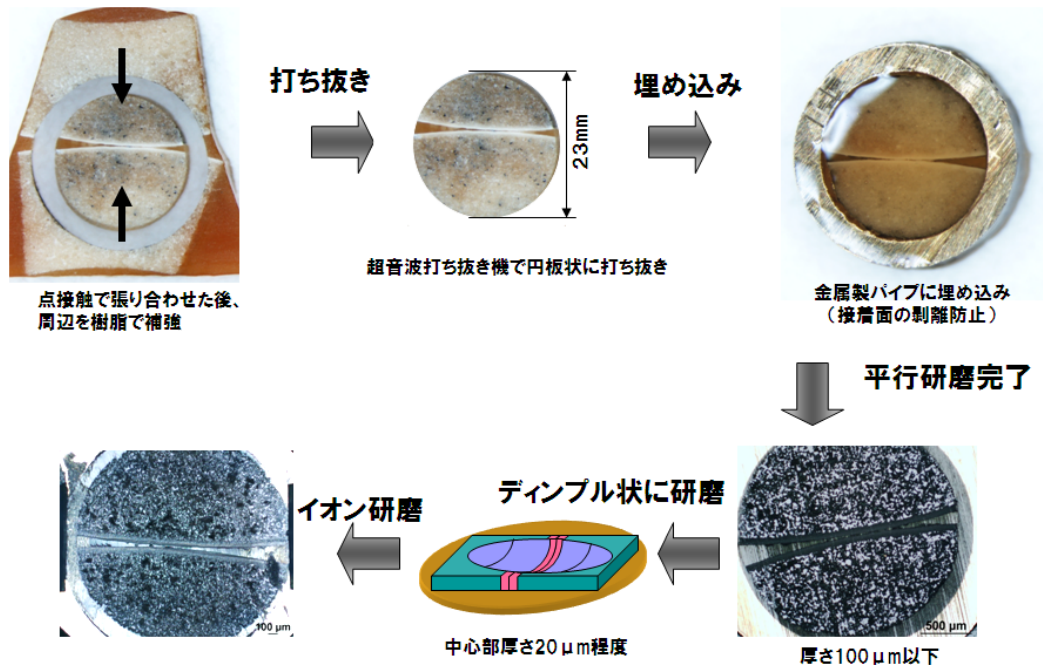


図 2.1.2-2 従来の精密イオン研磨法による TEM 観察試料作製手順

図 2.1.2-2 には、円筒状試料を従来の平板試料と同じ方法で TEM 観察用の薄片試料とした試料作製手順を示す。試料表面の形状が平行でないために、試料は点接触の状態できり合っている。精密イオン研磨法で試料を作製する場合、張り合わせ面において接触している箇所が観察可能領域となる。従って、図 2.1.2-2 の試料は、観察可能領域がわずかな領域に止まることになる。本プロジェクトでは、共同実施者であるノリタケカンパニーの協力を得て、円筒状ゼオライト膜試料と同じ品質の多孔体アルミナ板を入手した。このアルミナ板に円筒状ゼオライト膜試料の外径の大きさ（10 mmφ）の孔を開けて、これをダミー試料として円筒状ゼオライト膜試料と張り合わせることで、線接触の状態できり合わせを可能とした（図 2.1.2-3）。一方、FIB 法を用いて円筒状ゼオライト膜から TEM 観察用試料を作製するために条件も確立した（図 2.1.2-4）。これらの成果を目的に応じて使い分けることで、様々な形状の試料を対象として高品質観察データの取得が可能となった。

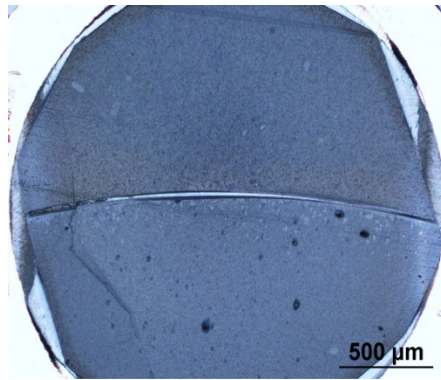


図 2.1.2-3 改良されたイオン研磨法によって作製された TEM の観察試料

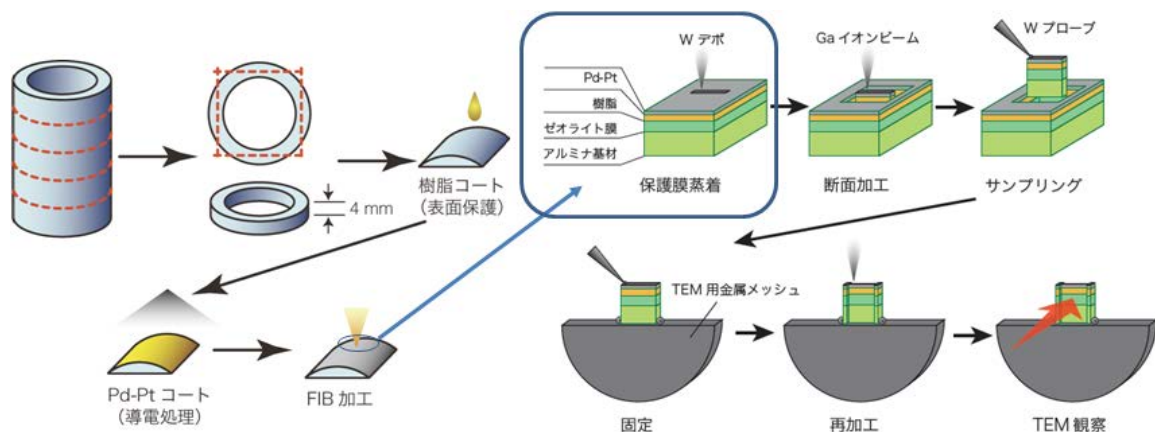


図 2.1.2-4 FIB 法による円筒状試料からの TEM 観察試料作製手順

(1)-2 ナノメートルオーダーでの化学組成分析

ゼオライトは、骨格構造の Si/Al 比によって親水性が変化する。さらに構造の親水性は水分子の分離活性に大きく影響を与えることから、しばしば骨格構造の組成分析は重要な分析項目となる。また、こうしたガス分離特性に深く関与する化学組成は、基材や反応溶液との境界近傍で変動する可能性を生じることから、高い空間分解の計測が可能であることが求められる。本プロジェクトでは、ナノオーダーの空間分解能で化学組成変化を分析する手法の開発を目指した。現在、ナノサイズの小さなエリアを選択的且つ効率的に定量分析する方法としては、TEM に EDS を装置して分析する方法が最も適していると考えられる。本プロジェクトでは、アルミナ多孔体基材のナノメートルオーダーの細孔内にゼオライトが形成されることを判定する目的で TEM-EDS による組成分析を行った。

図 2.1.2-5 に早稲田大学がシート法で成膜した FAU 型ゼオライト膜のアルミナ多孔体基材細孔内の組成分析結果を示す。図 2.1.2-5 の右上に SEM 像を示すが、基材表面に厚さ 1 μm 以下のゼオライト層が形成され、基材表面から深さ約 9 μm までの範囲にわたって基材の細孔が何かによって埋まっている様子が観察されている。この基材表面付近を FIB 法で薄片化した後、TEM 観察ならびに EDS マッピングした結果を図

2.1.2-5 の下段に示した。4 枚の写真を示したが、一番左の写真が分析領域を示す TEM 写真である。その他の 3 枚の写真は、左から順に同一視野におけるアルミニウム、シリコン、ナトリウムの空間分布を表している。より明るく観察されている箇所が対応する元素の濃度が高い位置を示しており、Al 濃度が高い領域が、基材のアルミナ結晶粒子に相当する。Al 濃度が低く観察される領域は、基材の細孔を表しており、その細孔内のシリコン濃度が高く計測されている。すなわち、基材表面から約 9 μm までの深さの細孔内に原料溶液が侵入していることがわかる。電子線回折測定の結果と併せて、FAU 型ゼオライトが基材細孔内に形成されていると判断された。基材内の細孔は、TEM 写真によると細かなところで 10 nm 程度のサイズとして観察されるが、組成分析結果には細孔内部が選択的にシリコンによって埋められている様子が分析されている。この分析結果は、ナノメートルオーダーでの化学組成分析が可能であることを実証している。

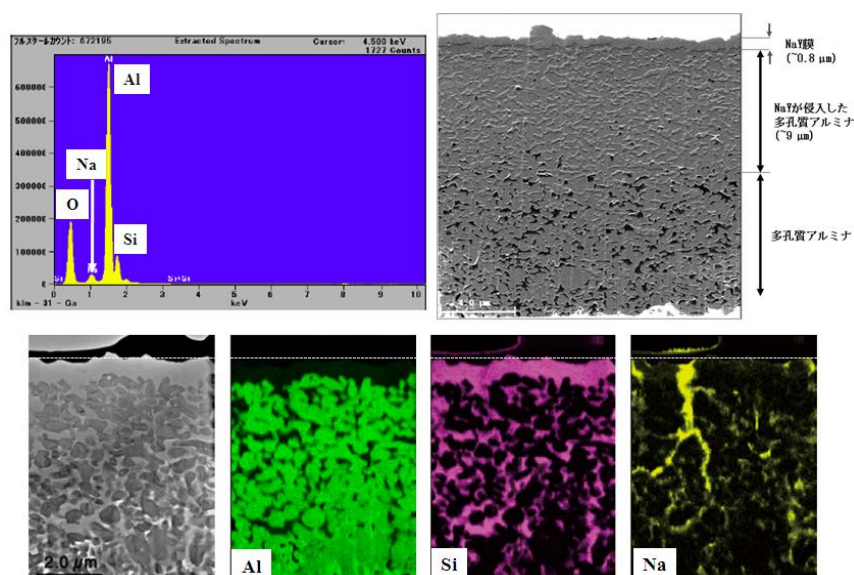


図 2.1.2-5 FAU 型ゼオライト膜の断面 TEM 写真と EDS マッピング測定の結果

(1)-3 結晶子の結晶方位解析手法の開発

ゼオライト膜は多結晶体として作製されるために、必ず結晶粒界が存在する。結晶粒界では分子拡散を担うゼオライトの細孔チャンネルが不連続となることから、分離特性に大きな影響を及ぼすと考えられている。従って、粒界における細孔チャンネルの連続性を解明し、その形成因子を明らかにすることはゼオライト分離膜の開発にとって最も重要な研究課題の一つである。

結晶粒界と分離特性の関係を明らかにするためには、高分解能 TEM 観察法を用いた原子オーダーでの局所構造解析（ミクロスコピック解析）と膜全体の粒界形状分布や隣接する結晶子間の方位関係の解析（マクロスコピック解析）の両方の解析が必要である。本プロジェクトでは、後者の解析を実現するために種々の解析手法について可能性の検討を進めている。その結果、反射電子回折（EBSD）法が最も適した解析法で

あると判断し、ゼオライト膜への適用可能性を検討している。

EBSD 法は図 2.1.2-6 に示すように、収束電子を試料表面に照射した際に発生する反射電子強度の分布を計測する方法である。反射電子強度の空間分布は、結晶構造に依存しておりその強度分布から結晶方位を明らかにすることができる。従って、収束電子を一定の範囲に走査することで、観察視野全域にわたる結晶方位を計測することができ、粒子間の結晶方位関係を解析することが可能となる。図 2.1.2-6 には、Ni 多結晶体を EBSD 法で計測した結果を示した。計測された結晶方位データを基にして整理することで、a~e の解析が可能となる。

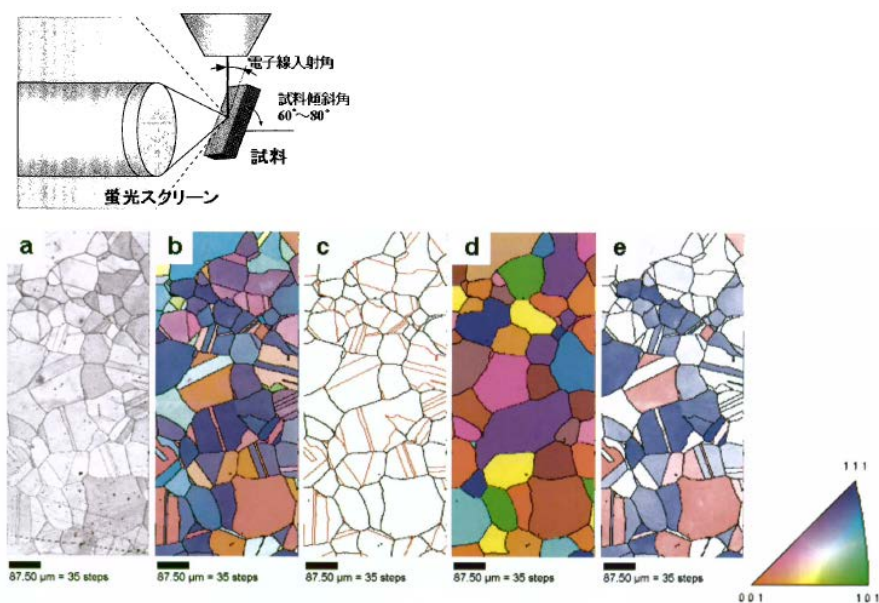


図 2.1.2-6 EBSD の測定方法と Ni 多結晶体を対象とした測定結果

a) 観察視野内の結晶性マップ b) 紙面に垂直な方位から見た結晶方位マップ
c) 双晶の分布マップ d) 結晶方位マップから双晶を削除 e) 結晶方位に近い

EBSD 測定においては、観察試料の表面から数十ナノメートルの深さの結晶方位情報を計測する。従って、平滑で清浄（非晶質を含まない）な表面を作ることが重要である。本研究では、MFI 型のモデル膜を用いて、下記に示す種々の方法で清浄表面の作製を試みた。

- ①耐電防止用カーボン蒸着（スパッタリングで 5nm 厚）
- ②耐電防止用カーボン蒸着の後に、イオンエッチング
（Ar イオン、加速電圧 6kV, 140 μ A, 15 分間）
- ③耐電防止用カーボン蒸着の後にイオンエッチング、
さらに耐電防止用カーボン蒸着
- ④機械研磨の後に、耐電防止用カーボン蒸着
- ⑤メカノケミカルエッチングの後に、耐電防止用カーボン蒸着

上記の方法で、平滑で清浄な測定表面の作製を試みたが、いずれにおいても EBSD パターンを得るに至っていない。原因としては、(i)上記加工によって表面から厚さ十数ナノメートルの範囲で非晶質層が形成され残留した、(ii)短時間の電子線照射損傷により非晶質化した、(iii)表面処理後の保管中に表面の層が非晶質化した、などが考えられる。TEM 観察用として作製された試料などから、イオン研磨条件を最適化すれば、表面付近まで結晶性を維持した加工処理は可能であろう。本研究プロジェクト期間中に、計測条件を見出すことはできなかったが、検討すべき課題と具体的な検討条件を把握することができた。この結果を活かして、今後 EBSD 計測の条件を確立したい。

(1)-4 収差補正 TEM 法による原子分解能観察

近年電子顕微鏡の球面収差を任意に制御して高い空間分解を得ることが可能となった。この球面収差補正機能を装備した電子顕微鏡によるゼオライト高分解能観察の最適化条件を検討し原子分解能観察を試みた。

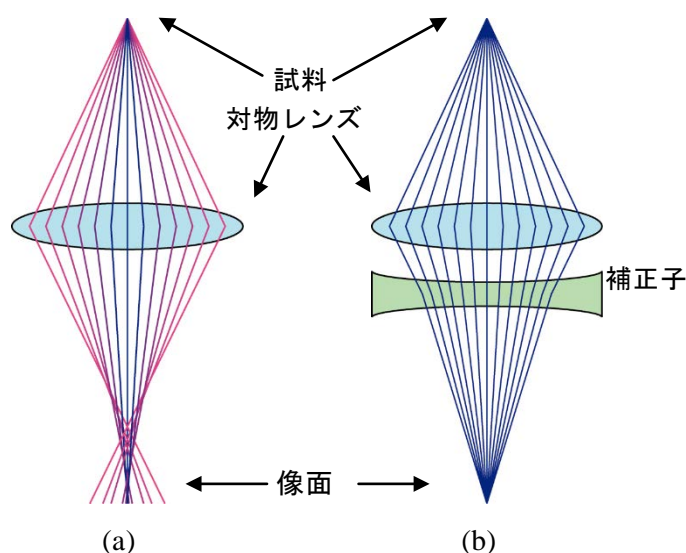


図 2.1.2-7 球面収差補正装置の概略図

(a)収差補正なし (b)球面収差補正あり

球面収差補正装置の原理について概略を図 2.1.2-7 に示した。軸対称の電子レンズは必ず正の球面収差を持つために試料のある一点から出た電子線は像面で一点に集束せず像がぼける。球面収差補正子は軸対称性を持たない多極子レンズを組み合わせることで負の球面収差を持つ凹レンズを形成し対物レンズの球面収差を打ち消す原理となっている。上記の様な原理で球面収差がコントロール可能なパラメータの一つであることからゼオライト観察に最適な光学条件を実像観察と像シミュレーションから検討を行った。

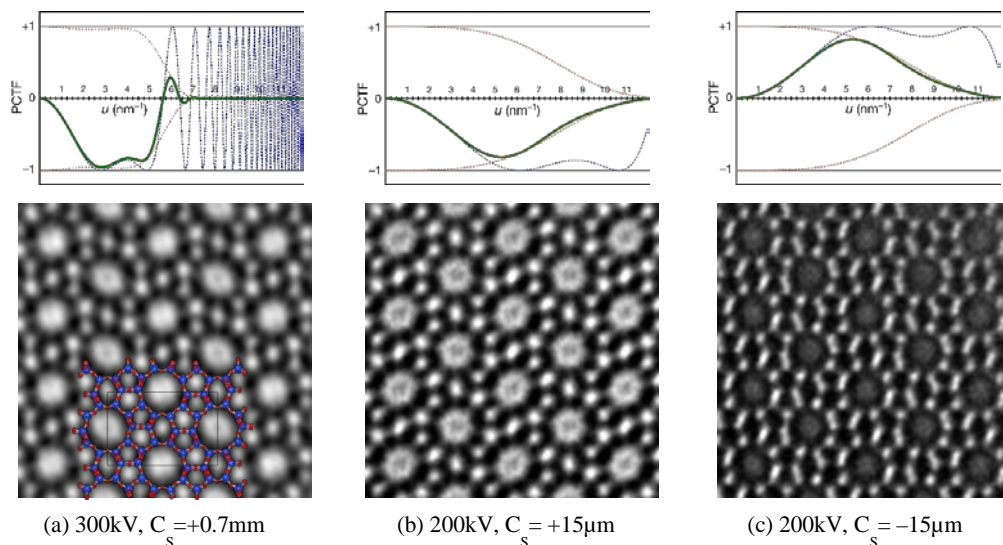


図 2.1.2-8 MFI 型ゼオライトの高分解能観察例

(a)収差補正なし(300kV) (b)正球面収差イメージング (c)負球面収差イメージング

図 2.1.2-8 には MFI 型ゼオライトにおける観察像と光学条件から導かれる位相コントラスト伝達関数を示した。(a)の収差補正なしの場合では細孔チャンネルが明るく、骨格構造が暗いコントラストとして観察されているが、5 員環や 6 員環といった小さい細孔チャンネルの詳細な形態までは確認できない。その一方で収差補正を行い適正な収差係数を設定した場合(b)では小さい細孔チャンネルの形状までが観察されるようになっている。さらに球面収差補正を用いて初めて実現される負の球面収差を用いたイメージング(c) ではコントラストが反転するのみでなく原子カラム位置が非常にシャープに結像されている。これは電子チャネリングから振幅コントラストの効果が相乗的に働くためであり、構造が複雑なゼオライトでは有効に働くことが明らかとなった。

(2)計算科学的手法を用いた解析

(2)-ITEM 観察と計算科学の組み合わせによる原子オーダーでの粒界緩和構造の解析

一般的に、結晶粒界では界面エネルギーをより小さくするために、原子配列構造が緩和していると予想される。原子構造の直接観察が困難なゼオライトにおいては、構造緩和までを考慮した結晶粒界の解析には計算科学的手法との組み合わせによって、より信頼性の高い粒界原子構造を推定することが有効である。具体的には、界面エネルギーの極小値を与える原子構造と実際に観察された高分解能 TEM 観察との整合性を確認することで、粒界の 3 次元原子構造を高い信頼性で得ることが可能となる。

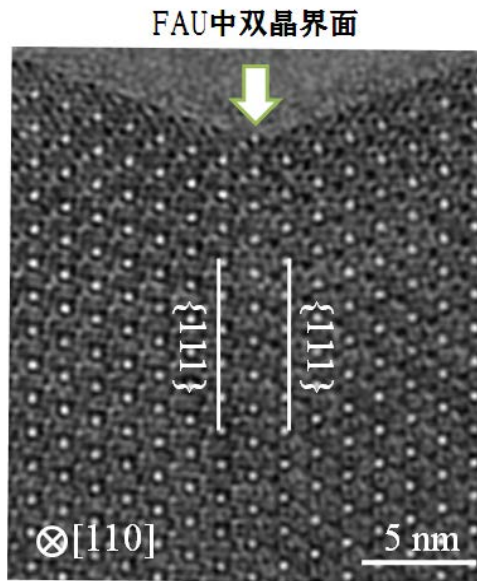


図 2.1.2-9 FAU 型ゼオライトにおける双晶近傍の高分解能 TEM 像

以下に、図 2.1.2-9 の TEM 観察結果を基に、理論計算を用いて (111) 双晶界面の原子構造を推定した。TEM 像から双晶は(111)結晶面に沿って形成されていることが確認でき、界面を挟む 2 つの結晶粒子は界面に対して鏡対称である。(111)結晶面としてとりうる原子面 ((111)に平行な原子面) の種類は約 30 存在するが、計算を簡単化するために 1) 細孔チャンネル近傍のみ考慮する、2) SiO_4 構造が維持される、3) 化学量論組成が維持されるとの条件を考慮して、粒界を形成する原子面の構造は 9 通りの組み合わせに絞られた (図 2.1.2-10)。一方、安定な界面構造を得るためには、9 通りの界面の組み合わせについて界面に沿った並進状態による界面についても考慮しなければならない。計算の結果、これら 9 通りの界面の組み合わせにおいては、図 2.1.2-11 のような鏡対称となる配置で計算は良く収束した。また、実際の FAU は、T 元素として Al も含まれるが、簡単のためにここでは T 元素のすべてが Si とした。これら 9 通りの界面を対象として、安定原子配置を求めた結果を図 2.1.2-11 に示す。なお、ここでの計算では、経験的な原子間ポテンシャルを使った GULP コードを用いていた。計算の結果、エネルギーを極小化するための構造再配列が生じ、9 通りの組み合わせの内の幾つかは同じ緩和構造となり、結局 5 通りの極小エネルギー構造が得られた。これらはいずれも計算上は出現可能な粒界構造である。これらの原子配列構造を基に TEM 計算像を求めて、実際の観察像と比較した (図 2.1.2-12)。その結果、モデル構造 C が最も良く観察結果と一致した。モデル構造 C の原子配列は、EMT 構造とほぼ等しい。これによって、従来高分解能 TEM 観察によって FAU 双晶は EMT の原子配列を持つとした提案が、界面エネルギー計算からも妥当であることが示された。本稿では、FAU の双晶界面を例として、TEM 像と計算科学的手法を併用した結晶粒界構造の解析を行ったが、この手法は原理的に整合性の低い粒界についても適用できる。

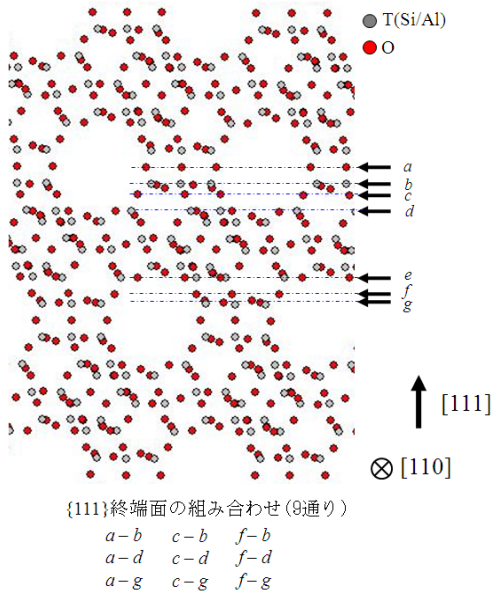


図 2.1.2-10 双晶界面の理論計算による構造

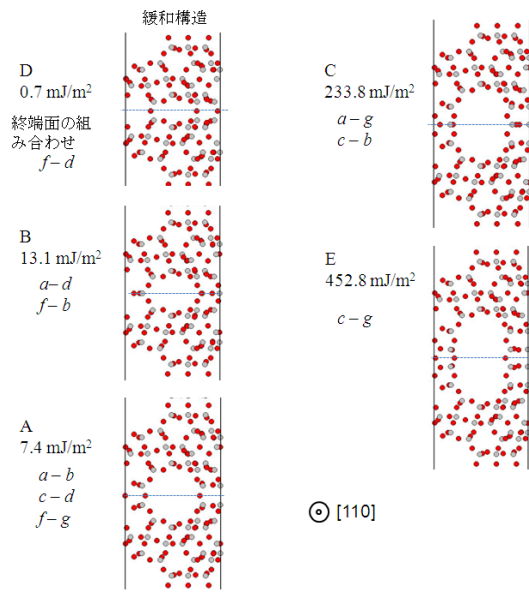


図 2.1.2-11 理論計算によって得られた双晶界面解析に用いた結晶端面 (a~g)

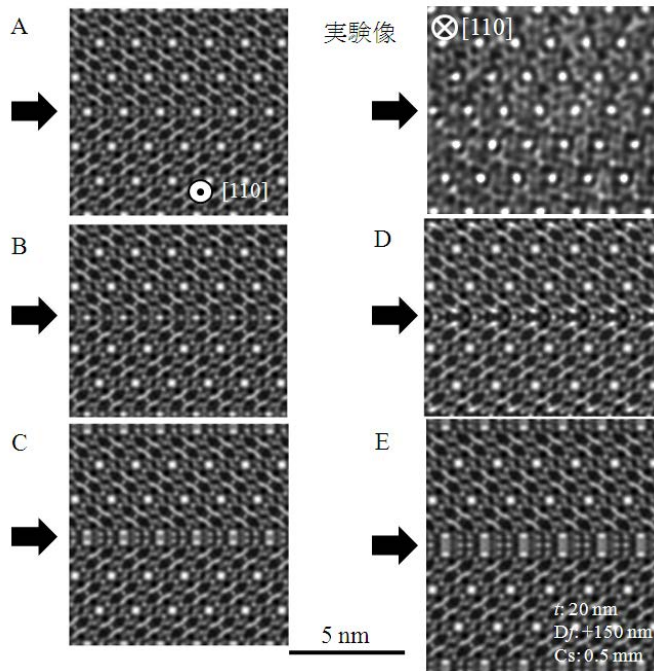


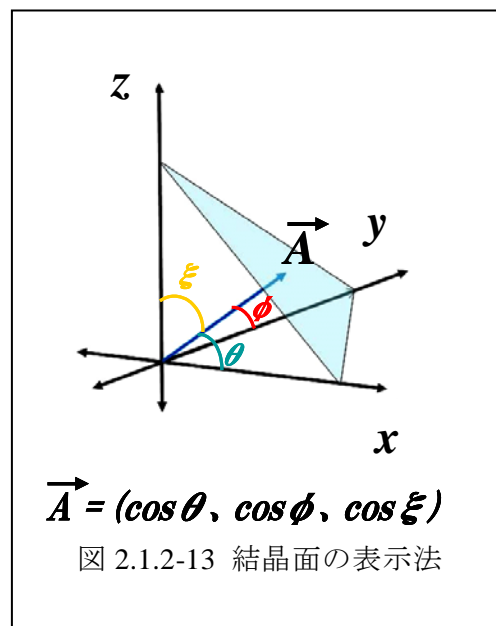
図 2.1.2-12 理論計算によって得られた緩和構造の TEM 計算像 A が実験結果と最も良く一致している。

(2)-2 結晶粒界における細孔チャンネルの連続性の幾何学的解析

ゼオライトの細孔チャンネル内を動き回る分子にとって、粒界はその動きを阻害する大きな拡散抵抗の要因として考えることができる。これまで、ゼオライト膜における結晶粒界の重要性について多くの場で議論されてきたが、それらは体系化されていない。本研究プロジェクトでは、電子顕微鏡を用いた微細構造観察を実験手段として、界面の細孔チャンネル連続性をより一般的に解釈する方法について検討した。

TEM 法は、サブナノオーダーの空間分解能で結晶粒界の微細構造を解析することのできるほとんど唯一の手段である。一部の整合界面については、高分解能 TEM の観察結果をもとにして、細孔構造を含む詳細な界面構造の議論が可能である。しかし、一般的な結晶粒界は二粒子が任意の方位関係で接合しており、TEM 写真から粒界での細孔連続性を議論することは難しい。まずは、多少の厳密性を犠牲にしても、粒界における細孔の連続性を直感的に捉えることから始めることが大切である。

ゼオライトの種類によって、細孔チャンネルの配列は 1 次元から 3 次元まで様々である。これらゼオライトの任意の結晶面における細孔密度を概算した。細孔チャンネルの数密度が高い結晶面によって粒界が形成された場合は、粒界で細孔が連続する確率が高いと見積もられる。ここでは簡単に、結晶軸 (x、y、z) が互いに直交する結晶構造に限定し、細孔チャンネルはその軸に沿って配列している場合のみを考える。また、各方位に配列した細孔の密度は同じとする。



上記仮定の下で細孔チャンネルの数密度を考える場合は、全ての結晶を立方晶（三方向の結晶面間隔が等しい）として考えても差し支えない。即ち、結晶面は、図 2.1.2-13 のように任意の結晶面に対して垂直に交わる直線が x 軸および y 軸との成す角度 θ 、 ϕ によって表記することができる。なお、z 軸と成す角 (ξ) は、 $\cos^2 \theta + \cos^2 \phi + \cos^2 \xi = 1$ の関係によって一意的に決定されるので独立な変数ではない。則ち、ここでは、 θ と ϕ によって全ての結晶面を表記することが出来ることになる。

本来、ゼオライト結晶内に形成される細孔は結晶構造に由来する原子の粗密細によ

るものであるが、しばしば使われるように円筒状のパイプとして近似し、上記仮定のもとで細孔数密度を求め、その結果を図 2.1.2-14 に示した。

図 2.1.2-14 は、 θ と ϕ をパラメータとしてそれぞれを横軸にとり、縦軸には細孔に垂直な結晶面の細孔数密度を 1 とした場合の相対数密度(細孔素密度比)を示している。MOR に代表される一次元細孔のゼオライトの場合、細孔に垂直な結晶面の密度が最も高く、それから傾斜するにしたがって細孔密度は低下する。一方、LTA に代表される互いに直交する三次元に細孔チャンネルが配列したゼオライトでは、全ての結晶面の細孔数密度が 1 以上である。則ち、細孔チャンネルに垂直に交わる結晶面で細孔数密度が最も少ない。LTA では、細孔チャンネルに垂直な面から外れた結晶面を粒界にしたほうが、細孔の連続性が確保される可能性が高いことになる。さらに、FAU について同様の計算をした結果を図 2.1.2-14 に示す。FAU は互いに等価な $\langle 110 \rangle$ 方向(6 方向)に細孔チャンネルが配列する。意外なことに、どの結晶面上においても細孔密度はほぼ等しい。以上の結果は、幾何学的に当然の帰結であるが、こうして整理したことによって正しくイメージできたと感じている。

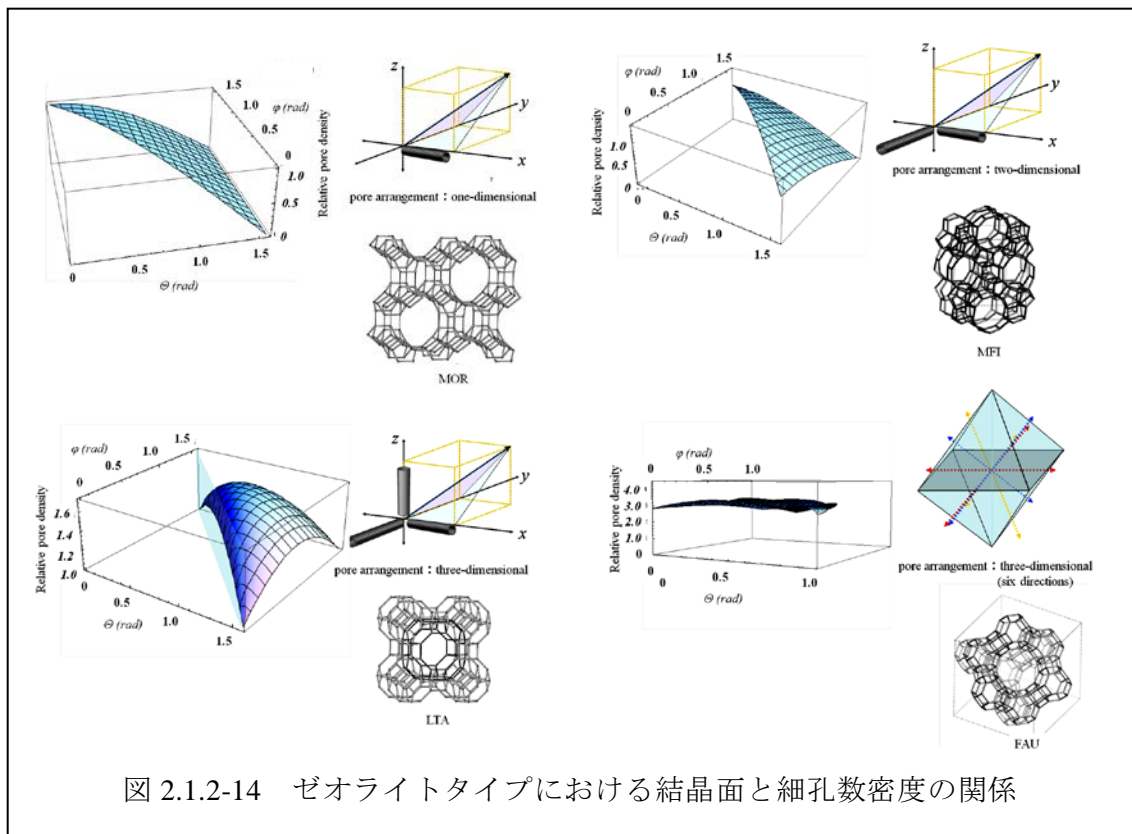


図 2.1.2-14 ゼオライトタイプにおける結晶面と細孔数密度の関係

上記の計算結果を実際に観察したゼオライト結晶の解析に適用して考察した。図 2.1.2-15 に示す TEM 像は MFI であり、結晶子 A と結晶子 B が粒界に非晶質層を形成することなく接合している。両者の結晶方位学的関係は図に示すように、結晶子 A の (010) 面と結晶子 B の (110) 面が交互に出現して、ステップ状の粒界を形成している。両結晶面の成す角は約 0.36rad となっている。TEM 像からは、粒界で細孔チャンネルの多くが閉塞しているように感じられるが、上記の計算を近似的に適用すると、結晶子 A の(010)面から 0.36rad 回転した面上の細孔数密度は 0.9 程度と(010)面上の細

孔数密度と殆ど変わらない。同様に、結晶子 B の結晶界面について概算すると、(011)面の細孔数密度が 0.55 くらいでありそれから 0.36rad 回転した面上の細孔数密度は 0.8 くらいと見積もられる。一見して粒界で細孔が閉塞したように見えるが、簡易な考察によっても実際にはある程度の細孔の連続性が期待できることが分かる。

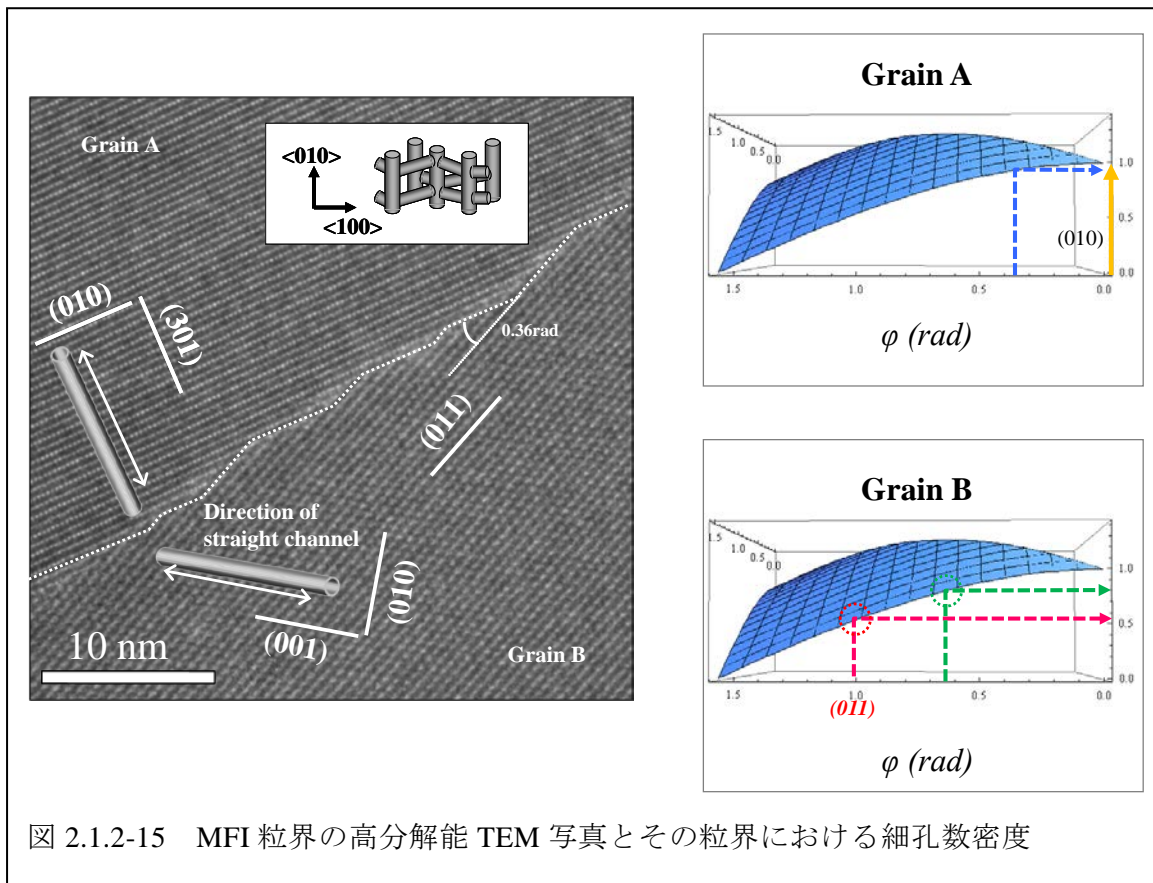


図 2.1.2-15 MFI 粒界の高分解能 TEM 写真とその粒界における細孔数密度

粒界での細孔連続性の議論を一步進めるためには、粒界を形成する結晶面上の細孔配列と細孔形状を考慮して、実際の細孔重なり方を評価することが必要である。ここでは、実際に観察された粒界を対象として、細孔の重なりを見積もった。

図 2.1.2-16 の TEM 像は、MFI ゼオライトが互いに$\langle 010 \rangle$方位が平行で、一方の$\langle 001 \rangle$と他方の$\langle 110 \rangle$が平行となる関係で接合した、広義のねじれ粒界を示している。実際の界面は平坦ではないが、ほぼ(010)面どうしで接

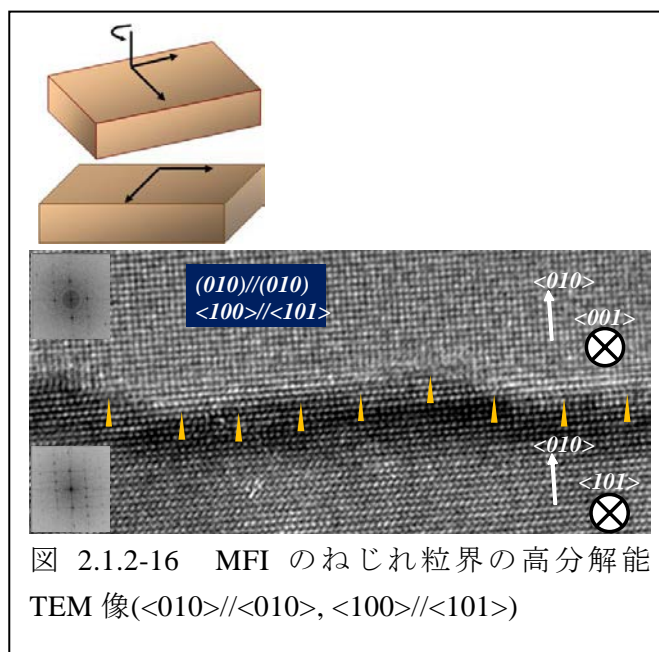
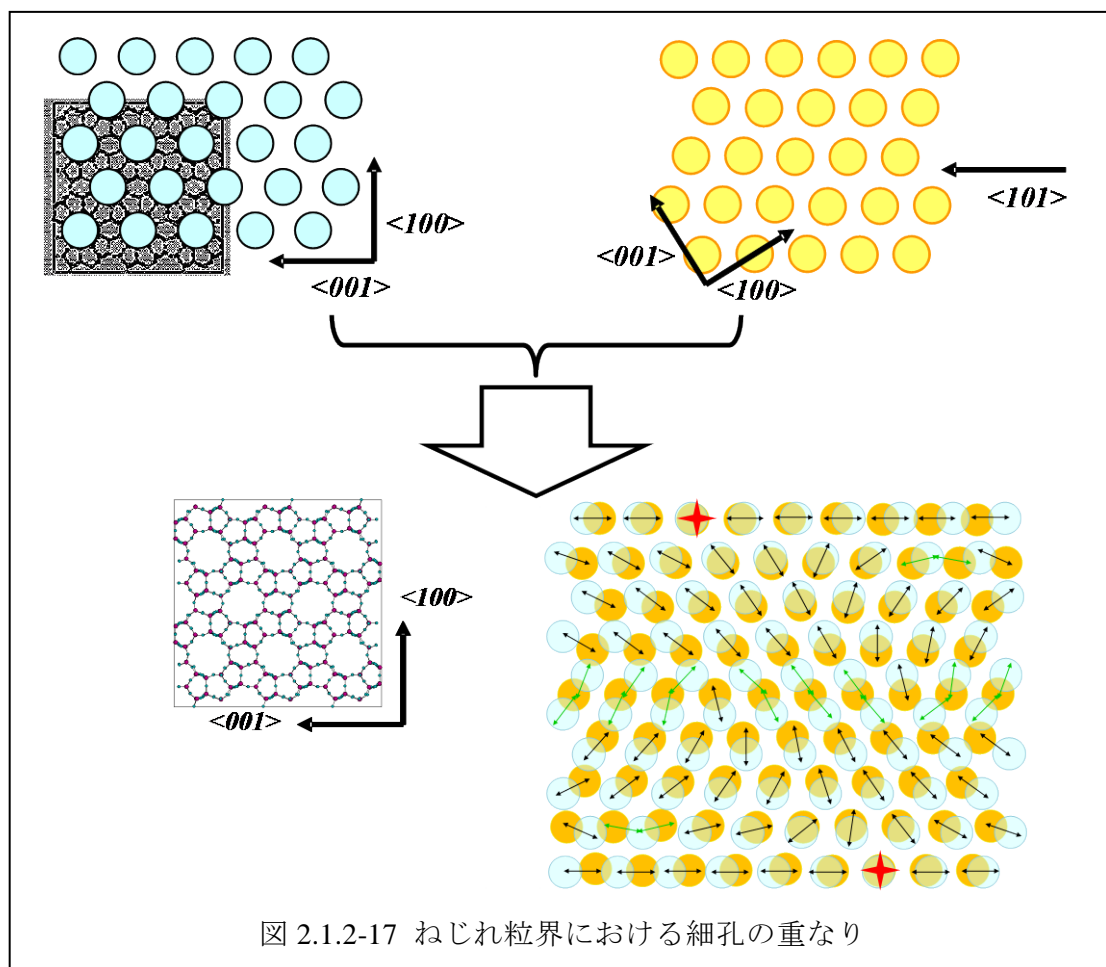
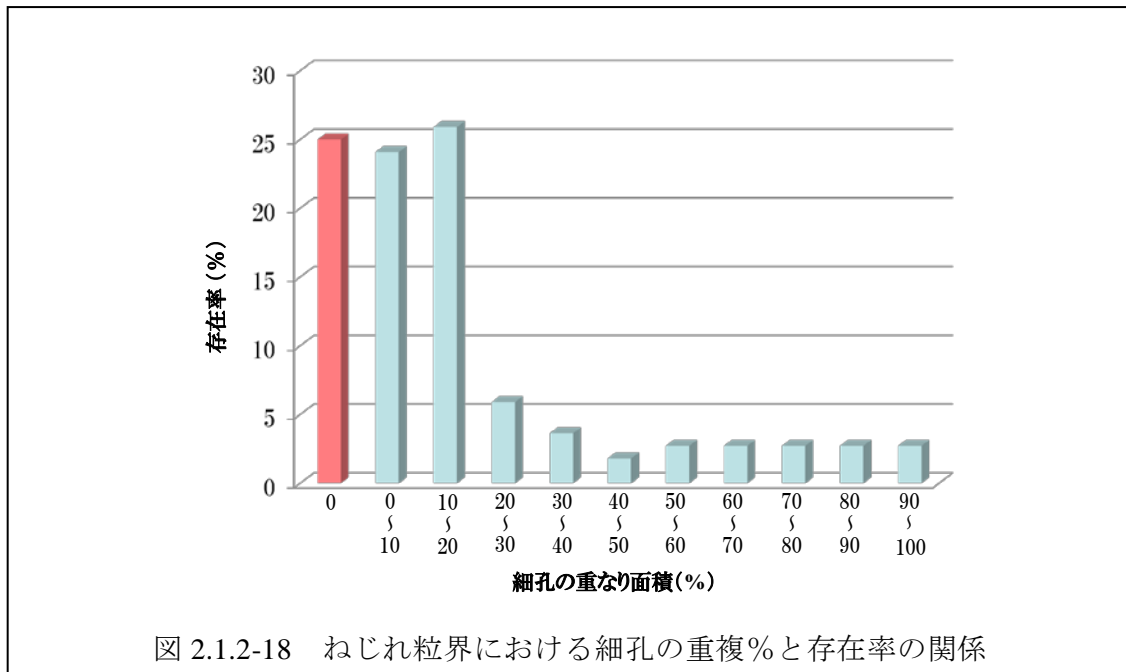


図 2.1.2-16 MFI のねじれ粒界の高分解能 TEM 像($\langle 010 \rangle \parallel \langle 010 \rangle$, $\langle 100 \rangle \parallel \langle 101 \rangle$)

合していると近似できよう。MFI の(010)面上の原子配列は図 2.1.2-17 に示す通りであり、原子配列の粗密からストレート細孔チャンネルと呼ばれる直径 0.55nm 程度の 10員環が確認できる。観察されたねじれ粒界は、結晶面が互いに約 0.584rad (33.54) 回転している。細孔だけを模式的に円として取り出し観察された方位関係で重ねると図 2.1.2-17 のようになる。この細孔の重なった面積の分布を図 2.1.2-18 にグラフとして示す。





このグラフは、粒界における細孔の配置関係と細孔径をパラメータとして簡単な計算ソフトを作成し求めた結果である。細孔が完全に重なったときの面積を1として示している。平均すると粒界に存在する全細孔断面積の18.6%が粒界で貫通していると計算される。粒界で約25%の細孔が閉塞すると見積もられる。さらに、断面積の90%以上が閉塞する細孔チャンネルは約50%程度と少なくない。また、当然であるが分子が透過可能な細孔サイズには下限値が存在するから、対象とする分子の大きさに依存して透過可能な有効細孔断面積はさらに少ない割合になる。

ここに示したように実際に観察された界面における細孔チャンネルの連続性を見積もることで、ゼオライト多結晶体の結晶粒界の分子透過のイメージを把握するために有用である。かなり荒い近似を前提として計算した結果であるが、こうした検討を一般的な界面に対して広く概算出来るようになれば、ゼオライト薄膜やバルク体の応用に向けた材料設計の一助になると考える。

(3)プロセス支援

上記に示した TEM 観察法を用いて共同実施者の開発を支援した。

日立造船：MFI 型ゼオライト膜の微細構造解析
：MFI 種結晶の結晶性観察

三菱化学：CHA 型ゼオライト膜の結晶配向性解析
：MOR-MFI 複合膜の微細構造解析

山口大学：Al-ZSM5 粉末および分離膜の微細構造解析

シリカライト粉末および分離膜の微細構造解析
MOR 分離膜の微細構造解析

早稲田大学：FAU 型分離膜の微細構造解析
MOR 型分離膜の微細構造解析

大阪大学：MCM-22 分離膜の微細構造解析
MCM-22 種結晶および ITQ 種結晶の微細構造解析

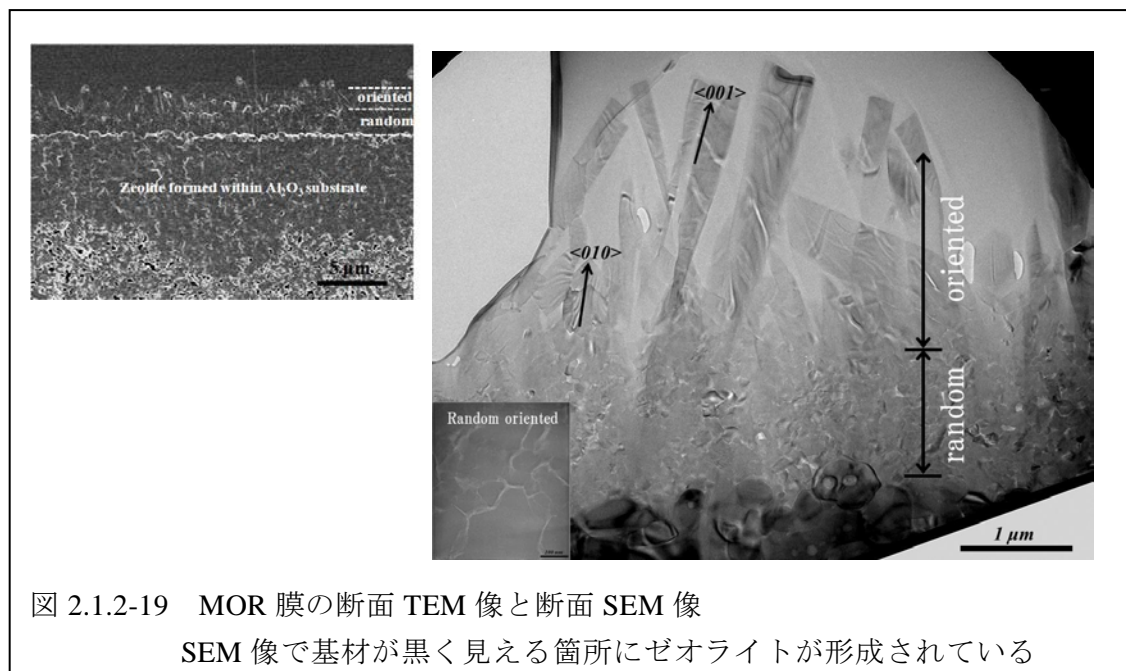
芝浦工業大学：高エネルギーイオン照射処理した MOR 膜の微細構造解析
高エネルギーイオン照射処理した SOD 膜の微細構造解析

上記、プロセス支援の内、主な成果を下記に記す。

(3)-1 早稲田大学 MOR 膜

酢酸と水を分離することを目的として作製された MOR 膜が、きわめて高い水選択透過性を示した。この得意な分離活性を持つ分離膜の微細構造を観察・評価した。

MOR 分離膜は、イオン研磨法を用いて断面 TEM 観察用薄片試料作製し、低電子線量 TEM 観察法で観察した。代表的な観察結果を図 2.1.2-19 に示す。

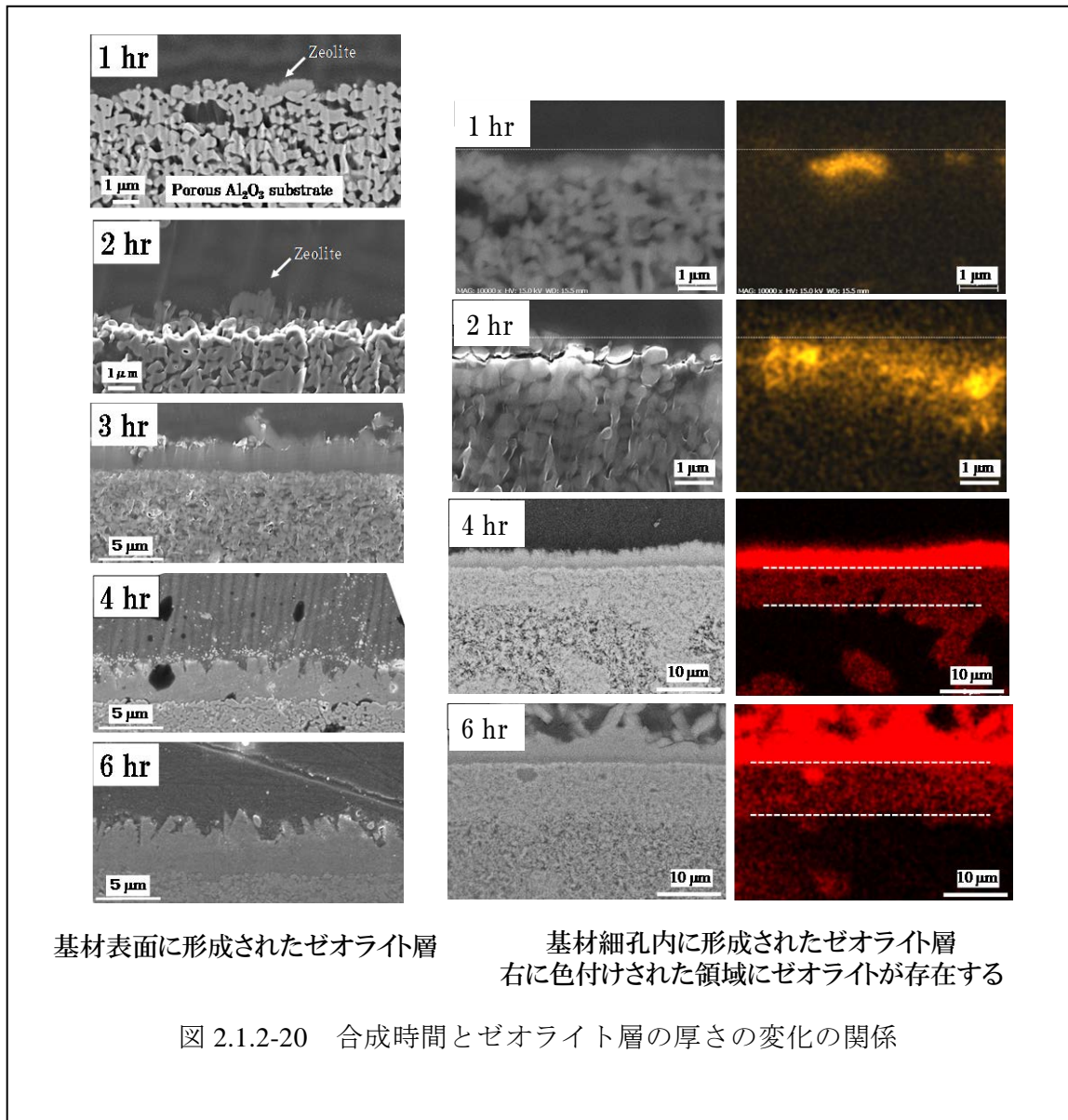


基材表面に形成された MOR 型ゼオライト層は、粒子サイズが数 10~200nm の不定形微結晶からなる厚さ約 1 不定程のランダム配向領域と基材表面に対して<001>方位に優先的に成長した結晶粒子からなる配向領域の二つの領域からなる膜であった。また図 2.1.2-19 に示す同試料の断面 SEM 写真から、基板表面に形成されたゼオライト膜の他に、アルミナ多孔質基材の表面から数 μm 以上の深さまでその隙間にゼオライトが形

成されていることも確認された。配向領域は、結晶粒子どうしが互いに直接接合しておらず分離には寄与しないと思われ、分離活性はランダム配向領域あるいは機材内に形成されたゼオライトに由来すると推定される。

基材表面に微細な不定形結晶からなるランダム領域と結晶粒子がまばらに形成された配向領域が共存して形成された膜については、これまでに報告例がなく特異である。こうした MOR 膜がどのような機構によって形成されたのかを調べるために、合成時間の経過にともなう膜形状の変化を断面 SEM および断面 SEM-EDS によって観察した。図 2.1.2-20 に種々の合成時間で作製された MOR 膜の観察結果を示す。この観察結果から、基材表面にゼオライト膜ならびに基材細孔内に形成されたゼオライト層の厚さを見積もることができる。横軸を合成時間、縦軸をゼオライト相の厚さとして、両者の関係を図 2.1.2-21 にグラフとして示す。

合成開始 1 時間後までの間に塗布された種結晶の多くが一端溶解し、その後しばらくの誘導期間を経て急激なゼオライト相の成長が確認された。その相の成長速度変化は、明確な S 字状を示した。この観察結果ら、MOR 膜の形成過程が次のように推定できる。今回の合成条件が、適度に原料濃度が希薄であったために、結晶核生成が顕在化するまでに長い時間を必要とした。即ち、反応溶液環境が緩やかに結晶核形成を可能とする状態に移行したために、かなり高い過飽和状態に至るまで結晶核が生成しなかった。従って、過冷却水が少しの刺激によって短時間で凍るように、ある瞬間を境にして一気に結晶核が生じ、高濃度に存在した。結晶核が高濃度に共存したため、おのおの結晶核が大きな結晶粒子に成長するまでにほとんどの原料を消費し、微細な域が形成された理由である。その後、所謂クリアー溶液濃度となった反応溶液中では新たな結晶核を形成することができず、ゆっくりとランダム領域の緻密化が生じるとともに、ランダム領域表面の結晶粒の一部は選択的に粒成長（配向粒子）したと考えることができる。



このように、微細な結晶粒が相当数堆積したため、緻密化した後のランダム領域は、結晶粒界が非常に複雑かつ高密度に形成される。結晶粒界では、細孔チャンネルが連続せず閉塞しやすいことから、大きな分子と小さな分子とで透過速度に差が生じ、高い選択性が発現したと説明することができる。このことから、本 MOR 膜の分離活性は粒界構造（粒界における細孔連続性）に依存すると推定された。

一方、多孔質基材の細孔内に形成されるゼオライトについても、合成時間とゼオライト相の厚さの関係が、ほぼ同じ S 字曲線の関係を示している。従って、基材細孔内に形成されるゼオライトも、同じ行程を経て成長していると考えられる。

反応溶液濃度や温度・圧力によって結晶核形成状態を制御することで、粒界密度や粒界構造を変えることが可能であり、その方法は分離特性を最適化する有効な手段の一つとして挙げられる。

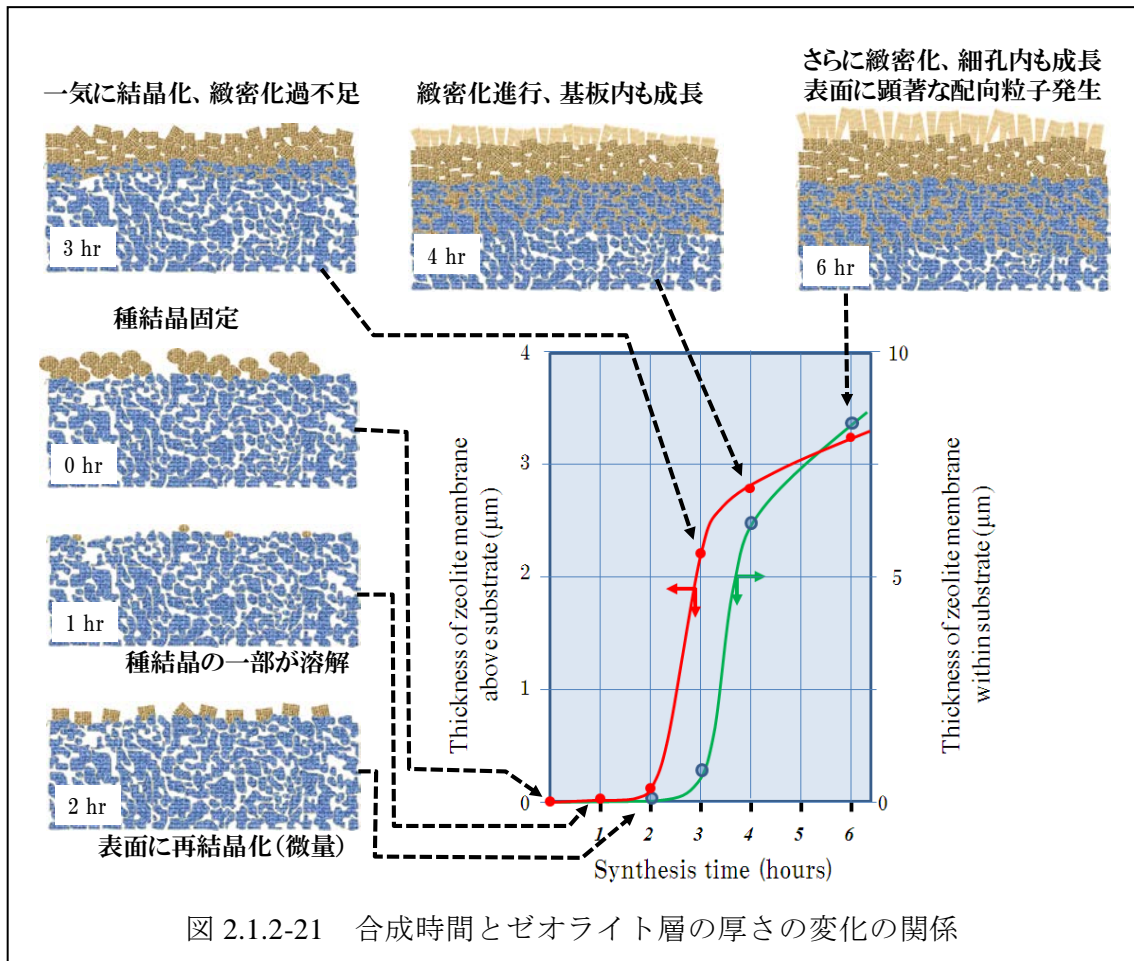


図 2.1.2-21 合成時間とゼオライト層の厚さの変化の関係

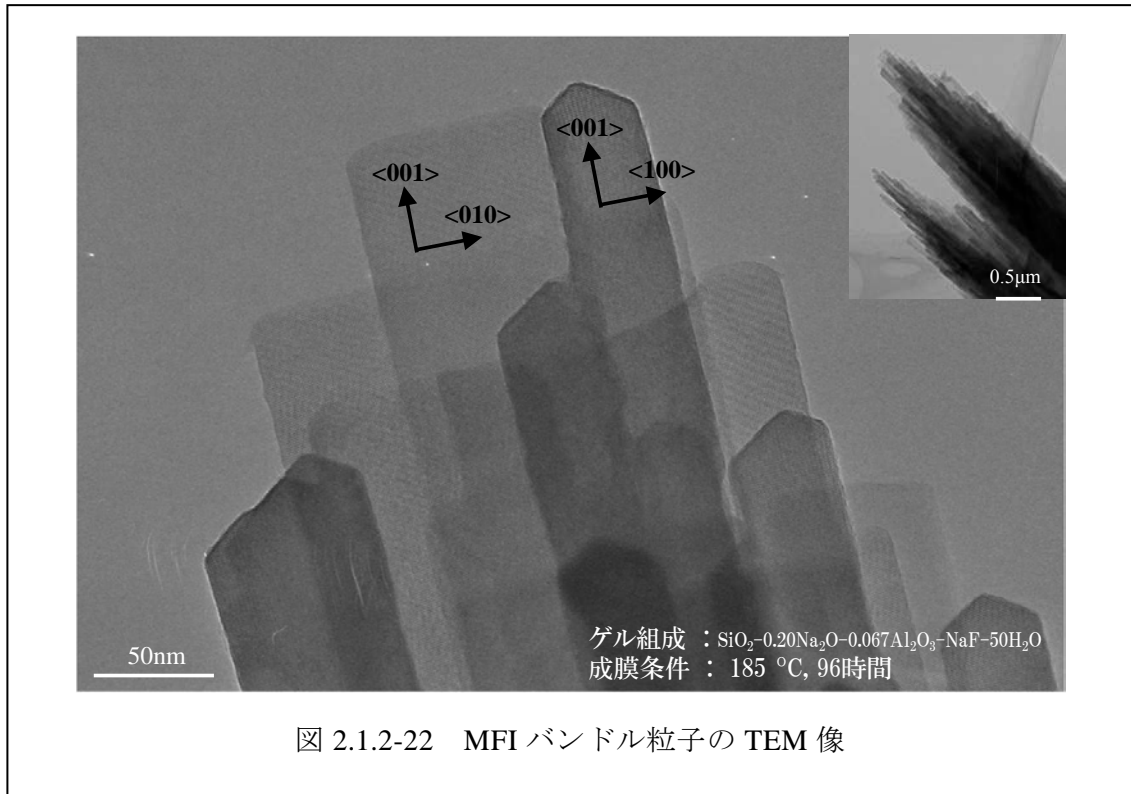
(3)-2 山口大学 MFI 膜

酢酸と水の分離を目的とするゼオライト分離膜に求められる親水性と耐酸性を付与するために、種々のゼオライト中で耐酸性が高いMFI型ゼオライトをベースとして骨格構造中のアルミニウムの割合を高くしたゼオライト膜の合成を試みた。得られたゼオライトの結晶形状は、結晶成長速度の結晶方位異方性を反映して、通常の条件で合成されるMFI型ゼオライトとは大きく異なっていた。こうしたゼオライト結晶形状を示す結晶成長条件で作製されたゼオライト膜の微細構造を観察した。

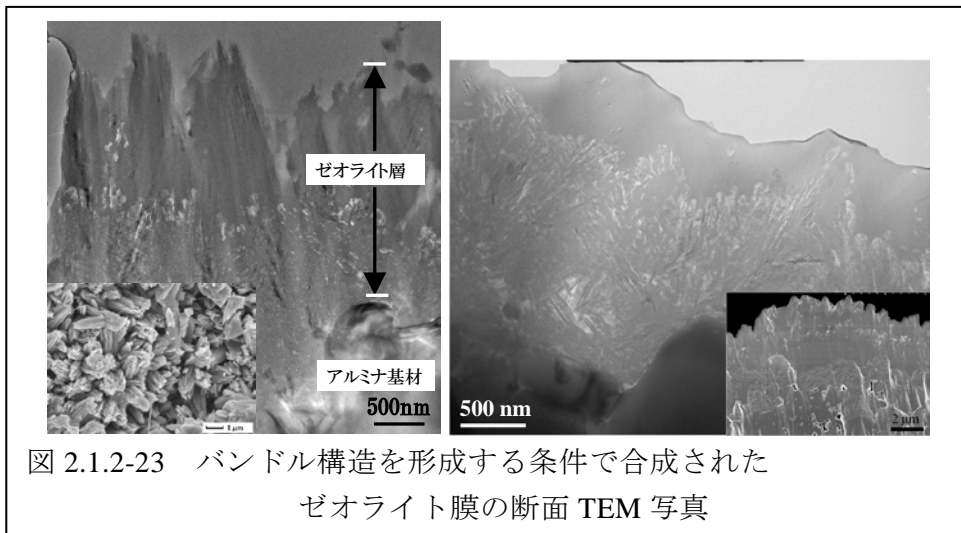
供試材であるゼオライト膜と同条件で作製されたゼオライト結晶粒子は、図 2.1.2-22に示す様に<001>方位に細長く伸びた針状結晶が数多くバンドルした構造を有していた。

バンドル構造を形成する結晶子は、互いに<001>結晶軸方位をそろえて、(100)面が平行または垂直となっていた。

一方、供試ゼオライト膜のSEM写真と断面TEM像を図2.1.2-23に示す。SEM写真から、得られたゼオライト膜が、バンドル構造を有する粉末粒子形状の集合体であることが分かる。



断面TEM観察の結果、膜表面付近はバンドル状二次粒子として観察されSEM像と対応しているが、基板近傍から表面までの3/4程度の範囲は緻密化している。ただし、この領域には、これまで観察してきたゼオライト膜では観られない細かな白いコントラスト観察された。この白いコントラストで観察された構造は、無秩序に配置しているのではなく、一定の範囲ごとに規則的に配列している。



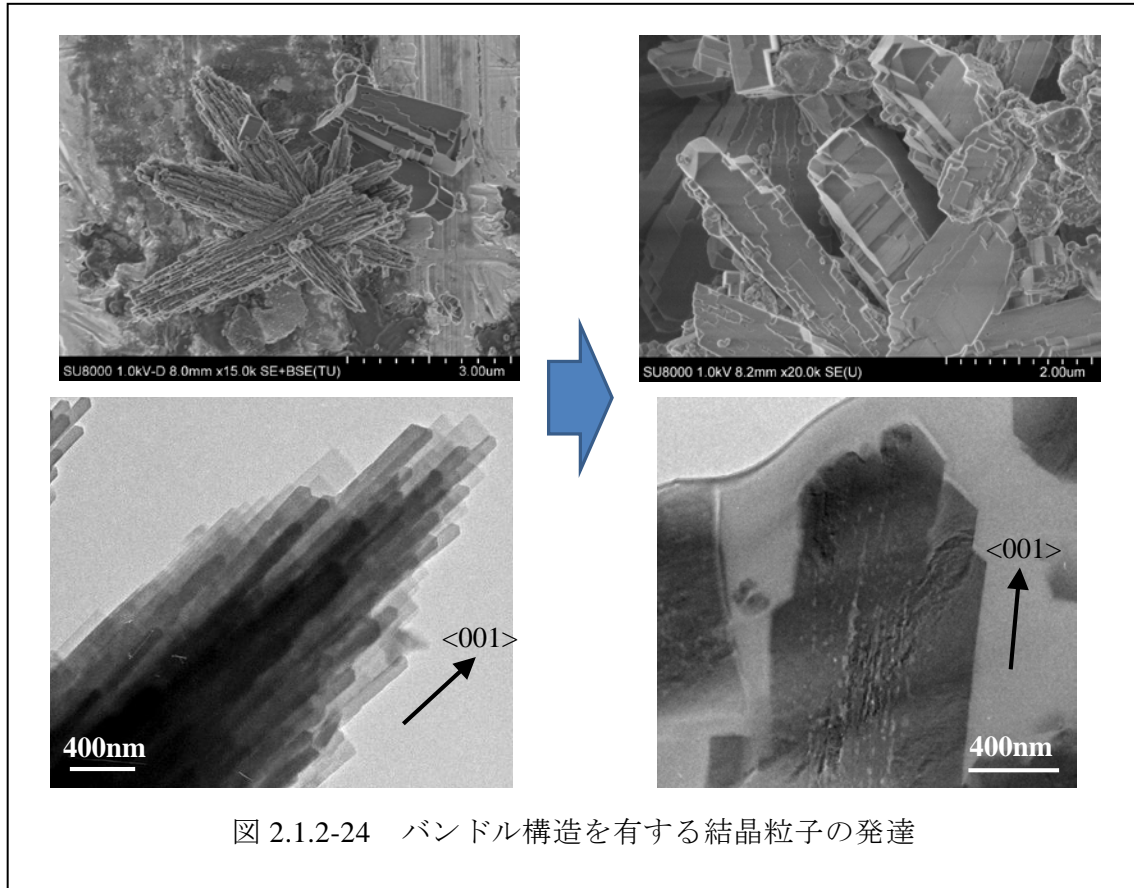


図 2.1.2-24 バンドル構造を有する結晶粒子の発達

この、特徴的な構造を解明するために、バンドル状の結晶粉末の微細構造を詳細に観察した。図には、典型的なバンドル粒子とそれがさらに育成された結晶粒子の SEM 写真を示す。バンドル状の粒子は、その後互いに緻密化し一個のモノリス状の結晶粒子の様に変化する。しかし、このモノリス状粒子の内部構造を TEM 観察すると、図 2.1.2-24 に示すように、中央付近に長さ方向に細かな白いコントラストとして観察される構造が形成されている。これは、ゼオライト膜の断面 TEM 観察で見出された白いコントラストによく似ており、類似の構造を捉えていると考えられる。

この白いコントラストで観察された構造

を解明するために、モノリス状粒子の長さ方向に垂直な断面構造の観察を行った。観察結果を図 2.1.2-25 に示す。この観察結果から、モノリス状に成長したように見え

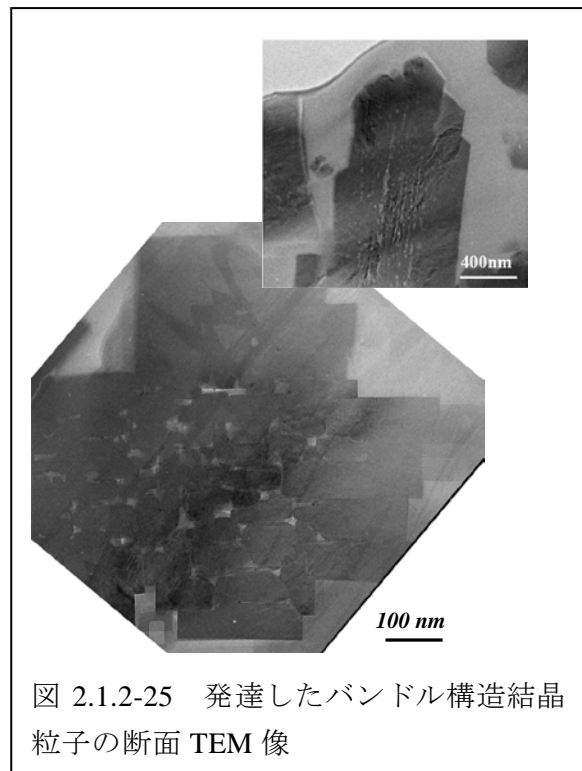


図 2.1.2-25 発達したバンドル構造結晶粒子の断面 TEM 像

た粒子は、外側が緻密化しただけで内部にはバンドル構造が維持されていることが分かる。白いコントラストとして観察された構造は、 $\langle 0001 \rangle$ 方向に細長く伸びた結晶粒子どうしの間に残されたナノサイズのスリット状の隙間であることが分かった。

従って、図2.1.2-23は本供試材であるMFI膜にも、バンドル状粒子の形状を反映したナノサイズのナノスリットが形成されていると結論される。即ちこの膜は、ゼオライトの結晶構造に由来するサブナノサイズの細孔チャンネルと上記ナノスリットから成る階層構造ゼオライト膜である。MFI型ゼオライトにおいては、 $\langle 001 \rangle$ 方向に沿った細孔チャンネルが存在しないために、同方向の分子拡散速度が遅くなると予想されるが、このナノスリットが $\langle 001 \rangle$ 方向に伸びることで形成されていることから、MFI膜の物質拡散速度の異方性を補償し、膜の透過速度を向上させる役割を果たしていると考えられる。

(3)-3 三菱化学 CFA 膜

高い透過流束を有するCHA型分離膜が作製されている。ここではこれをMSM-1と呼ぶが、MSM-1がこれまでのCHA膜にはない特性を有する理由は明らかとはなっていない。ただしX線回折の解析では成長とともに生じる特徴的なピーク強度($d = 0.49$ nm)の増加がみられたことからMSM-1を構成するCHA結晶ドメインの配向性の高さが予測されている。そこでMSM-1膜の断面試料を作製した上で、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いたナノスケール構造評価により高流束を生み出すメカニズムについて考察を行った。

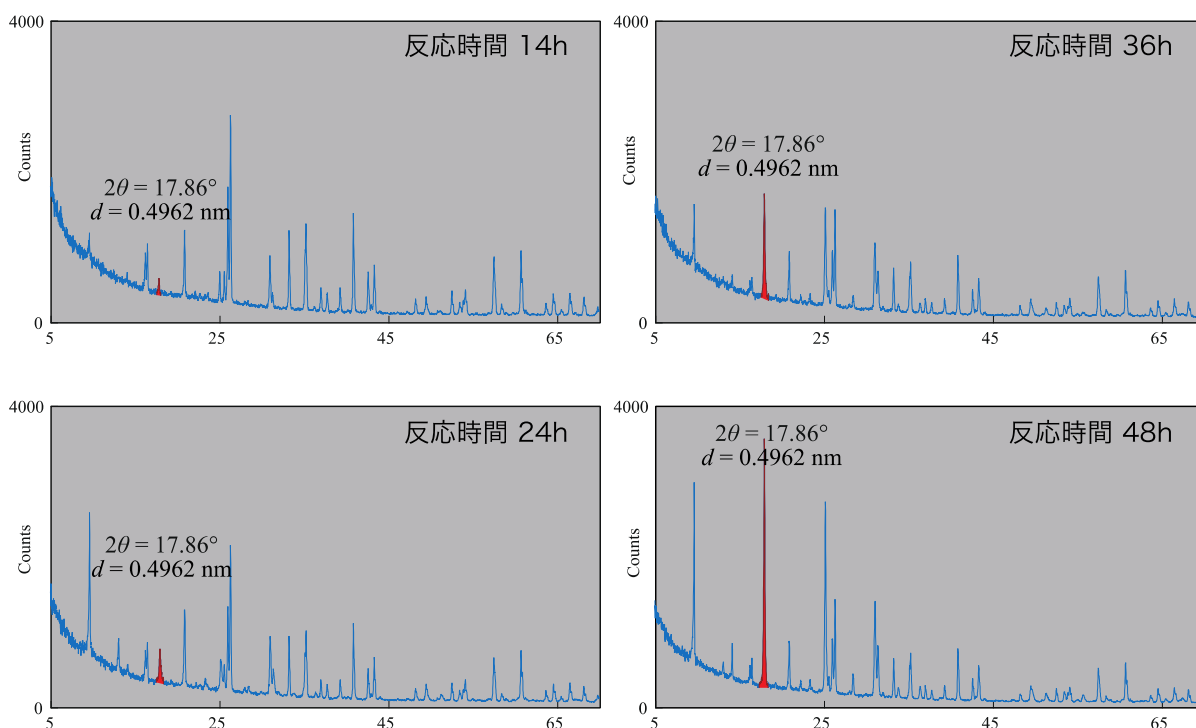


図 2.1.2-26 合成時間に対する MSM-1 膜の X 線回折パターンの変化

管状ムライト支持体上に作製したMSM-1膜は図2.1.2-27に示す用に下処理加工を行い、集束イオンビーム(FIB)加工装置に導入した。

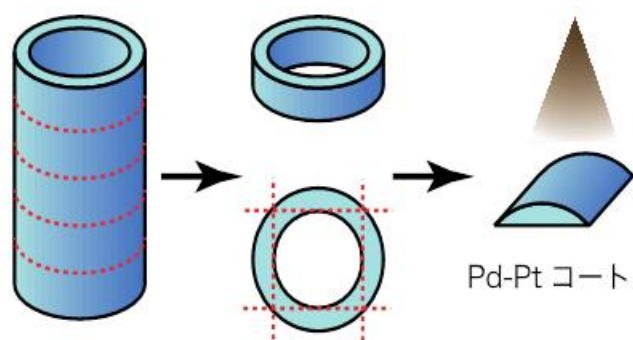
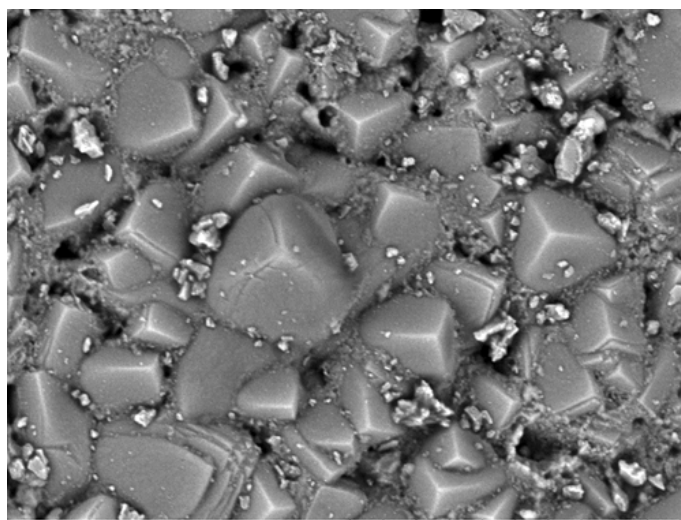


図 2.1.2-27 管状サンプルの FIB 下処理加工

FIB 加工に先立って行った MSM-1 膜の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図 2.1.2.28 に示す。

MSM-1 膜の表面形状は主に三角錐の頂点が膜面の法線方向に向いた形状をしており、いずれかの晶癖面が膜表面を形成していることが推測される。



2011/07/07 14:21 L 20 um

図 2.1.2-28 MSM-1 の表面形状 SEM 像

FIB により作製する薄断面試料は上記三角錐の稜が膜面に対して平行および垂直となる 2 種類を作製した。図 2.1.2-29 には断面 TEM 像と電子回折パターンの結果を示す。



図 2.1.2-29 MSM-1 の断面 TEM 像と対応する電子回折パターン

電子回折による解析の結果 MSM-1 膜表面に形成された三角錐の頂点はそれぞれ CHA 三方晶系の c 軸に対応していることが明らかとなった。また膜深部に比較して膜表面部では c 軸が法線方向に配向したドメインが優勢となっており、X 線回折で見られたピーク強度 (d_{0003} :0.49 nm) の増大はこうした優先方位成長によるものであることが明らかとなった。またより詳細な配向解析の結果からは三角錐を形成する晶癖面が 3 つの $\{-1011\}$ 面であると明らかになった。 $\{-1011\}$ 面は三方晶 CHA において最もダングリングボンドの密度が低くなる面であり、安定して形成される面であることが推測される。これまでの合成条件では明瞭な $\{-1011\}$ 晶癖面の形成が見られなかった理由については明らかではないが、本合成経路におけるカウンターカチオンのカリウムが重要な役割を有しているものと推測している。

早稲田大学

ゼオライト膜の開発を推進するためには、透過分離機構の解明は極めて重要である。多結晶が集積して形成されているゼオライト膜の膜構造を明らかにするとともに、分子の透過経路を明らかにし、さらに膜内への吸着現象および拡散現象を定量的に明らかにすることによって、解消箇所を明らかにするとともに、膜合成手法のブラッシュアップに向けた方法論を具体化することができる。さらに、膜構造の評価技術は工業的膜製造技術においても必要となる品質保証(QC)技術に向けて重要な要素技術となると考えられるため、本研究プロジェクトにおいて主たる要素技術として開発を進めることとした。

まず、Tapered Element Oscillation Micrograph(TEOM)を用いて吸着性と拡散性の評価を試みた。この方法では、特殊な低熱膨張係数を持つガラスセルにサンプルを固定層とし

て充填し、ここに吸着拡散現象の検討対象とするガスを導入する。サンプルへの吸脱着に伴うサンプルの重量変化をガラスセルの固有振動数の変化として検出し、定量することが可能である。このように TEOM は熱重量分析法の 1 つであるが、固定層のサンプル充填層全体に吸着性のガスを流通させることができる点に大きな特徴がある。これにより、平衡吸着量のみならず、吸着平衡に至るまでの吸着速度について精度高く評価することが可能であるため、吸着と同時に拡散現象についても研究することができる。ここでは ZSM-5 型ゼオライト粉末を用いて吸着と拡散現象について検討し、膜性能との比較を行った。吸着平衡定数および拡散係数は、TEOM より得られる重量変化曲線より算出し、膜が発揮し得る透過選択性を推算した。

表 2.1.2-2 に 373 K、分圧 10 kPa の条件で、n-ヘキサン、ベンゼン、2,2-ジメチルブタンの平衡吸着量と拡散係数を算出した結果を示す。表 2.1.2-3 には、これらの結果より算出した膜透過選択性の推算値と ZSM-5 膜を用いて単成分透過試験を行った結果より求めた理想分離係数を比較して示す。ZSM-5 粉末では n-ヘキサンとベンゼンは同程度の拡散性を有し、2,2-ジメチルブタンの拡散のみ著しく遅いという結果が得られた。一方で、ZSM-5 膜の場合にはベンゼン、2,2-ジメチルブタンがほとんど透過しなかった。このことから、ZSM-5 膜は粉末と比べて著しく大きい分子ふるい性能を示すことが明らかとなった。2 成分分離試験においても、やはり ZSM-5 膜では n-ヘキサンが優先的に透過し、ベンゼンより大きい 2,2-ジメチルブタンなどの分子の透過は見られなかった。以上の結果より、ゼオライト膜の場合には粉末の物理化学的特性からは予測できない大きな選択性を発揮する場合があるということが明らかとなった。

表 2.1.2-2 TEOM によって求めた ZSM-5 粉末への吸着量と拡散係数

	吸着量 / mol U.C. ⁻¹	拡散係数 / m ² s ⁻¹
n-Hexane	3.99	2.96 × 10 ⁻¹⁴
Benzene	3.60	1.12 × 10 ⁻¹⁴
2,2-DMB	2.89	9.96 × 10 ⁻¹⁷

表 2.1.2-3 TEOM を用いて推算した選択性と、透過試験より求めた選択性の比較

	n-Hex / Benzene	n-Hex / 2,2-DMB
吸着量比×拡散係数比	2.93	410
理想分離係数(透過試験)	>400	>400

さらに、膜の構造、細孔径分布についての評価を行うために、ZSM-5 型ゼオライト膜を用いて、ナノパームポロメトリー試験、定容量法による炭化水素蒸気および窒素吸着の測定を行った。吸着の測定には、日本ベル製の定容量型吸着等温線測定装置 (BELSORP-max) を用いた。ただし、膜を非破壊で分析するため測定装置は特注である。既存装置の改良内容は、主に以下の 5 つである。(1) 管状ゼオライト膜がそのままサンプル管に挿入できるようにサンプル管入口を広くし、(2) 測定サンプルへの伝熱性を向上させるためにアルミニウムボールを挿入、(3) 測定サンプル上部に 40°C の恒温槽が存在し、そこからの輻射熱を防ぐためにアルミニウム箔を挿入、(4) 測定サンプルが管状であり死容積が大きくなるため、その低減および輻射熱を防ぐために色付きのガラス棒を挿入し、(5) 従来ではサンプル管と装置の継手部分には Ultra Torr が用いられていたが、O-リングからの放出ガスが懸念されるため、金属パッキンを用いた継手 (VCR 継手) に変更し、極低相対圧から高相対圧までの幅広い吸着等温線を精度よく測定するための改良を施した。改良を施したサンプル管の概略図と写真を図 2.1.2-30 に示す。ナノパームポロメトリー試験についてはゼオライト細孔および非ゼオライト細孔の貫通孔の評価のため、炭化水素蒸気および窒素吸着試験については上述の細孔と Void の容積、吸着特性の評価のために用いた。ZSM-5 型ゼオライト膜の合成は、種結晶を用いた 2 次成長法によって合成した。管状 α -アルミナ支持体上に種結晶を Dip coating により担持し、組成が $36\text{SiO}_2 : 0.15\text{Al}_2\text{O}_3 : 8\text{Na}_2\text{O} : 1200\text{H}_2\text{O}$ の水性ゲル中で 453 K にて 2, 4, 6, 12, 24 h 結晶化を行った。

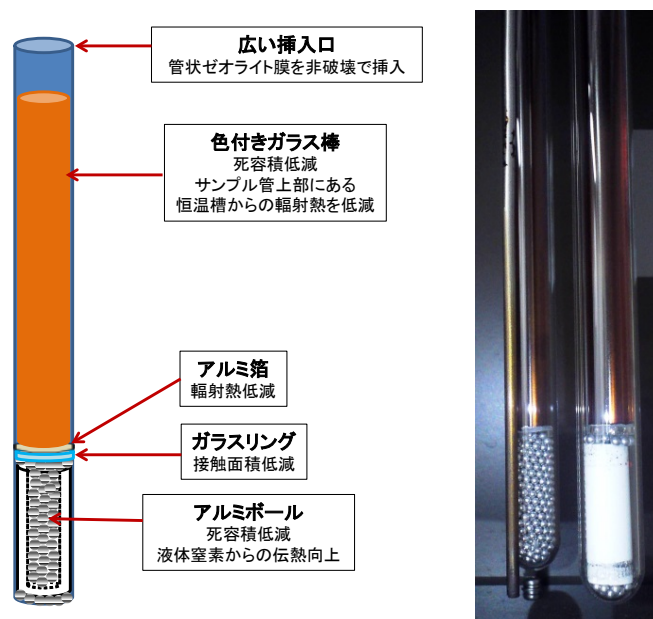


図 2.1.2-30 管状ゼオライト膜測定用のサンプル管

合成時間の異なる ZSM-5 型ゼオライト膜を用いたナノパームポロメトリー試験の結果を図 2.1.2-31、窒素吸着試験の結果を図 2.1.2-32 に示す。ナノパームポロメトリー試験は分離膜欠陥構造解析装置を用いて、凝縮性ガスとして n-ヘキサン、非凝縮性ガスとして He を用いて 323 K にて試験を行った。窒素吸着試験の結果より、合成開始から結

晶化時間 4 h にかけて、極低相対圧から相対圧 0.96 の吸着量の増加の割合が大きかった。相対圧 1.0×10^{-4} は Saito-Foley 法(SF 法)より、細孔の形状をシリンダー形であると仮定すると、MFI 型ゼオライトの細孔径程度のマイクロ孔(0.55 nm 程度)に相当する。また Kelvin 式より、相対圧 0.96 は 50 nm 程度の細孔に相当し、相対圧 0.3 は 2 nm 程度の細孔に相当する。結晶化時間 4 h までは、ゼオライト結晶の成長に伴う支持体の細孔の狭窄により、主に結晶粒界由来のマイクロ-メソ孔が生成していると考えられる。結晶化時間 6 h において吸着量が減少しているが、これは結晶粒界由来のマイクロ-メソ孔の大部分が結晶成長により埋められたためであると推察される。ナノパーンプロメトリー試験の結果から、結晶化時間 6 h では ZSM-5 型ゼオライトの細孔よりも大きな貫通孔の存在が確認できたものの、窒素吸着試験の結果と合わせて考えるとゼオライト細孔よりも大きい貫通孔の数は結晶化時間 4 h と比較して少ないと考えられる。したがって、結晶化時間 6 h 以降のマイクロ孔領域の吸着量の増加は、主にゼオライト結晶の成長によるものであると推察した。一方で、結晶化時間 12 h では、メソ孔領域での吸着が見られたが、ナノパーンプロメトリー試験結果からもわかるようにゼオライト細孔よりも大きい貫通孔は確認されなかった。これは、結晶成長により非ゼオライト細孔由来の貫通孔が塞がれメソ孔が生成したためであると考えられる。結晶化時間 24 h でメソ孔領域の吸着量の増加が緩やかとなったのは、結晶化時間 12 h では塞ぎきれなかったメソ孔が結晶成長により埋められたためであると考えられる。

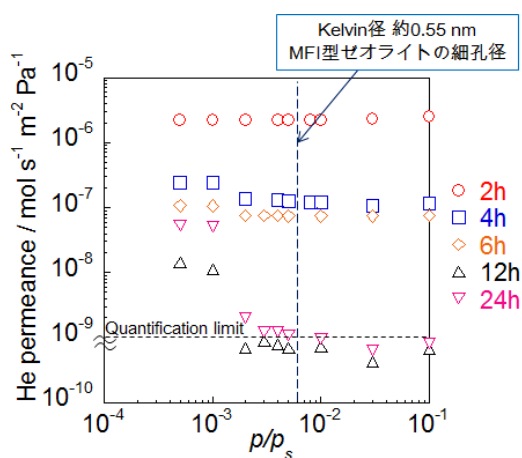


図 2.1.2-31 合成時間の異なる ZSM-5 型ゼオライト膜の
ナノパーンプロメトリー試験の結果

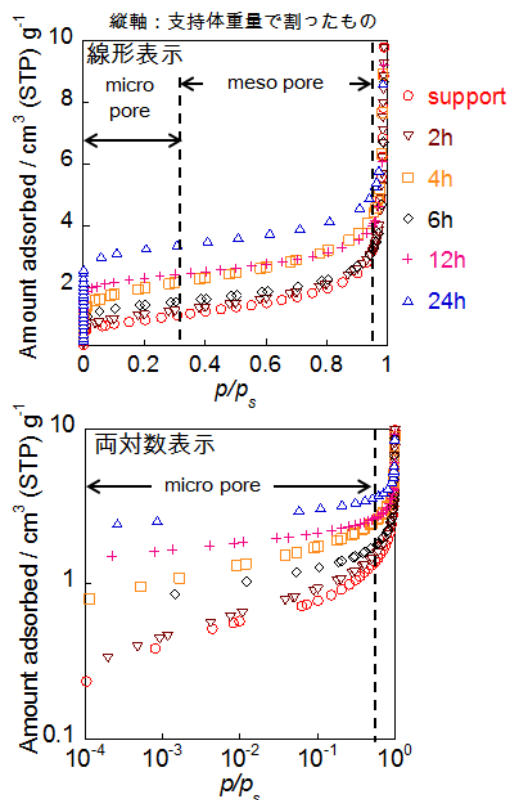


図 2.1.2-32 合成時間の異なる ZSM-5 型ゼオライト膜の窒素吸着等温線

結晶化時間 12 h の ZSM-5 型ゼオライト膜を用いて、炭化水素蒸気吸着試験を行った。吸着質には n-ヘキサン、2-メチルペンタン、ベンゼン、2,2-ジメチルブタンを用いた。炭化水素蒸気吸着試験の結果を図 2.1.2-33 に示す。窒素吸着等温線(図 2.1.2-32)の変曲点は、粉末および膜のどちらの場合でも相対圧 2.0×10^{-6} 程度に見られたことから、この変曲点をゼオライト由来のミクロ孔への吸着が完了した点であると推察し、窒素および炭化水素蒸気吸着等温線の変曲点における吸着量を算出した。窒素吸着量の算出には合成時間 12 h の ZSM-5 型ゼオライト膜の吸着等温線を使用した。

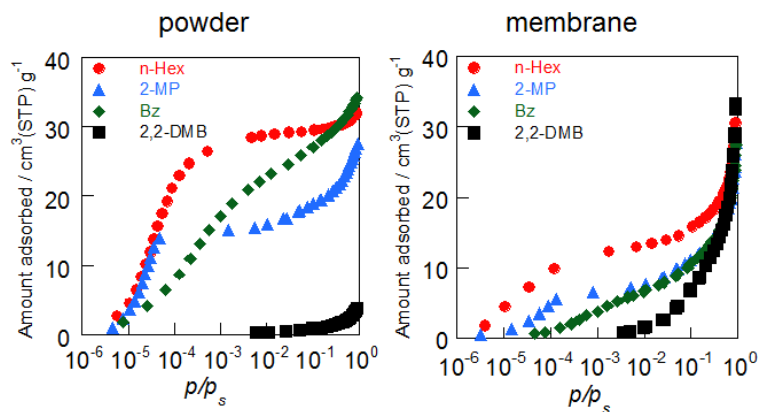


図 2.1.2-33 ZSM-5 型ゼオライト粉末および膜の炭化水素蒸気吸着等温線

それぞれの吸着量比(膜/粉末)を比較すると、窒素の吸着量比は 0.44 であり、窒素分子が侵入可能な大きさの細孔が総ゼオライト量の半分程度になっていることを示している。この原因としては、合成過程で生成するアモルファスの存在や結晶の接合面における不整合によりゼオライト由来の細孔の狭窄が起きているものと推察した。n-ヘキサンの吸着量比は 0.43 であり、窒素の場合と同程度の値を示した。これより n-ヘキサンが透過可能な細孔の狭窄の影響は窒素と同程度であると考えられる。2-メチルペンタンの吸着量比は 0.41 であり、若干ではあるが n-ヘキサンの場合よりも小さくなっていた。2-メチルペンタンの分子径は n-ヘキサンよりも大きいため、細孔の狭窄による影響をより強く受けたと考えられる。ベンゼンの吸着量比は 0.22 となり、ベンゼンは ZSM-5 型ゼオライトの細孔内への侵入は可能であるが、2-メチルペンタンよりも大きい分子であるため、細孔の狭窄による影響を最も強く受けたと考えられる。したがって結晶粒界においてゼオライト由来のマイクロ細孔がうまく接合することができるような合成手法を開発することができれば透過度の大きく改善することが可能であると期待される。上述の TEOM 測定の結果、膜と粉末で異なる選択性を示した要因もここにあると考えられる。このように、膜の吸着特性を非破壊で測定し、構造と透過選択性を評価した例はほかになく、新規な成果であるといえる。Y 型ゼオライト膜について、バブルポイント法を応用した細孔径分布測定を行った。細孔径分布測定には Porolux1000(日本ベル株式会社製)を用いた。管状のゼオライト膜の測定を可能とするために、管状無機膜測定用のモジュールを変更(自作)、あわせてガス流量測定用のフローメータを適切な範囲のものに変更した。圧力に相当する細孔径の算出には Washburn 式を用いた。Washburn 式は以下の通りである。

$$P \cdot r = 2 \gamma \cos \theta, \quad D = 40 \gamma / P$$

ここで、P は圧力、r は細孔半径、D は細孔直径、 γ は表面張力、 θ は接触角を表している。測定条件は、圧力範囲 0–23 bar、0.028 μm 以上の大きさの細孔径を測定範囲とした。測定サンプルは、Porefil(表面張力 16 dyn/cm)に浸漬し 30 min 脱気を行い、細孔を溶液でいたしたのち湿潤条件、および乾燥条件にて測定を行った。その結果を図 2.1.2-34 に、これらの結果より算出した細孔径分布のグラフを図 2.1.2-35 に示す。図 2.1.2-34 より、合成時間 2 hours の膜における N_2 の透過量は支持体の透過量と同程度であった。これは合成時間 2 hours ではゼオライト結晶が成長しておらず、支持体の外表面が露出しているためであると考えられる。合成時間の増加とともに透過量は減少していくことから、ゼオライト結晶が成長することで結晶間の空隙が減少していったということが考えられる。合成時間 12 hours では SEM 観察では Y 型ゼオライトの結晶が表面を覆っていることが確認できるが、バブルポイント法による測定では透過量の最大値が支持体の 0.6 倍程度であり、SEM 観察では確認できない結晶間の空隙が存在することが考えられる。また合成時間 24 hours、18 hours と 12 hours を比較すると合成時間の増加とともに透過量は減少していく傾向を示しており、合成時間をのばすことにより、緻密な Y 型ゼオライト膜が形成されていくと考えられる。合成時間 24 hours の Y 型ゼオライト膜は $\alpha_{\text{water/IPA}} =$

3000 と高い透過分離性能を示す膜である。図 2.1.2-35 の結果から、支持体では 50 nm 付近に大きなピークを確認することができた。合成時間をのばすにつれて、大きな細孔径の分布が小さくなり、合成時間 24 hours の膜では細孔径 60 nm 以上のピークは完全に消失していることがわかる。以上の結果より、本研究で合成した Y 型ゼオライト膜の細孔径分布をバブルポイント法により測定が可能であることが示唆された。

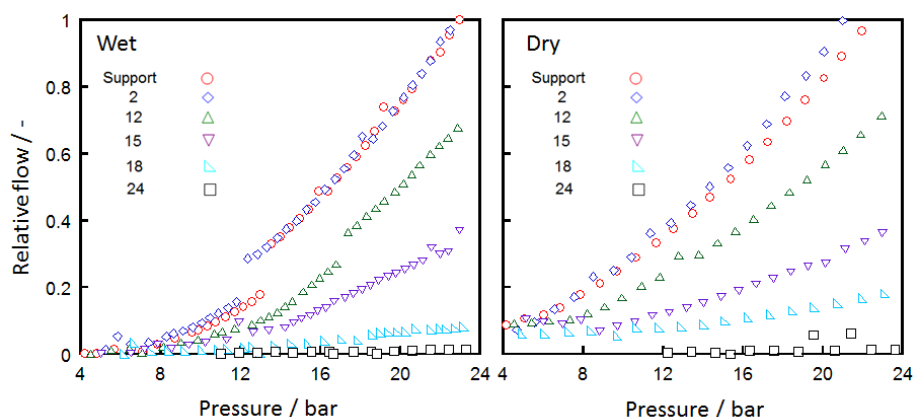


図 2.1.2-34 Na-Y 型ゼオライト膜を用いたバブルポイント法による測定結果

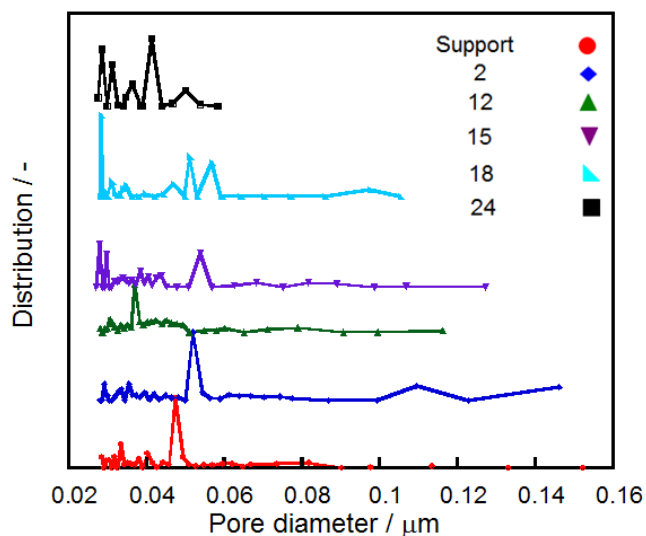


図 2.1.2-35 バブルポイント法により測定した Y 型ゼオライト膜の細孔径分布

【成果の意義】

一般財団法人ファインセラミックスセンター

本研究プロジェクトで得られた研究成果は、共同研究機関の分離膜開発を加速させることに貢献したと考えている。また、開発された新しい解析手法は、今後のゼオライト膜分野の研究開発を支援する有効な手段として、本研究分野に関連する研究技術者が広く利用できる。さらに、開発した技術を用いて得られた研究成果には、ゼオライト科学に関する

普遍的な知見が含まれており、ゼオライト膜ならびにゼオライト関連の材料開発における技術的ブレークスルーの一助となるであろう。

早稲田大学

世界初ともいえる膜を非破壊で吸着特性および透過選択性を評価する手法を提案することで、ゼオライト膜の膜形成過程を評価することが可能であることが示された。膜形成過程を知ることは、今後のゼオライト膜の透過分離特性を正しく理解するうえで非常に重要なデータであると同時に、将来的には工業製品の品質保証の手法にもつながる重要な成果である。これら膜の欠陥および吸着測定を行う試験装置は、国内吸着装置メーカーから製品化される予定である。

【知的財産権の取得】

一般財団法人ファインセラミックスセンター

なし

早稲田大学

現在、特許申請に向けて申請書を作成中である。(2014年9月末申請予定)

【成果の普及】

一般財団法人ファインセラミックスセンター

学術雑誌や国内外の学術会議を通じて、供試材を提供いただいた本プロジェクトの共同研究者と協力しながら、研究成果を発表した。

早稲田大学

非破壊で吸着特性を評価した結果を学会で発表を行うことにより、成果の普及に努めた。

【目標の達成状況】

一般財団法人ファインセラミックスセンター

分離膜開発における技術的なブレークスルーを支援するために有用な電子顕微鏡観察技術を開発するとともに、その技術を用いた開発材の構造解析を行った。その結果、円筒状ゼオライト膜を対象とする観察試料の効率的な加工条件を見出すとともに、観察試料の高分解能TEM観察条件およびナノサイズの空間分解能での化学組成分析条件を確認した。これら観察手法を開発材の微細構造解析に応用し、多くの知見を得るとともにそれらをゼオライト膜開発に活用した。これら観察手法の開発に成功した要因を下記に示す。

- ・円筒状ゼオライト膜のTEM試料作製：上記に詳しく触れたように、適当なダミー材料の作製が、本手法の高度化の最も重要な点であった。すなわち、セラミックス基材に精通したノリタケ殿が本プロジェクトの研究実施機関であったことが成功要因である。

- ・高分解能TEM観察法の確立：ゼオライトは電子線照射によって容易に非晶質化することから、通常観察条件では高分解能像を得ることができない。本プロジェクトにおいて観察手法を確立し多くの供試材の微細構造解析に成功したのは、JFCCが永年にわたり低電子線照射量観察の経験があり、その観察技術を前提として観察条件の最適化を本プロジェクト内で実施できたことによる。また、ゼオライト骨格構造の原子分解能観察に成功したのは、近年新たに収差補正透過電子顕微鏡が開発されたことに加えて、その機能を十分活かすことを可能とした結像原理の深い理解による。この研究成果は、長年本研究分野における課題であったが、本プロジェクトにおいて、世界で初めて達成することができた。

一方、本プロジェクト終了時点において一部研究開発途中のまま残された研究課題がある。走査電子顕微鏡装置を利用した反射電子回折（EBSD）法による結晶方位の計測方法の開発と、電子線トモグラフィ法による結晶粒界の空間分布の解析法の開発である。前者はゼオライトを対象とした観察に成功した報告は未だに無く、後者においてもFAU粉末粒子内に形成されたメソ孔の観察例が一例あるのみでゼオライト膜の観察事例はまだ報告されていない。

これら、解析手法は、他の解析手法で得ることのできない貴重な知見を提供する方法であり、ゼオライト膜の開発にとって極めて有益である。これらはいずれもアルミナやシリカを初めとする種々のセラミックス材料などを対象とする解析において実際に活用されている。本プロジェクト期間にゼオライト膜の解析に失敗した要因は、解析試料の作製過程あるいは解析中に試料の一部が非晶質化するためであろうと推定している。

今後、本プロジェクトで得た知見を基に、電子顕微鏡観察に伴う照射損傷や試料作製時の損傷のさらに抑制方法を考案して、これら解析法のゼオライト膜への応用を実現したい。

早稲田大学

世界初ともいえる膜を非破壊で吸着特性および透過選択性を評価する手法を提案した。またナノパーンプロメトリー試験、炭化水素蒸気吸着試験、窒素吸着試験による構造評価によって、ZSM-5型ゼオライト膜の膜形成モデルを提案した。また、バブルポイント法を応用することにより、Y型ゼオライト膜の細孔径分布を測定することに成功した。

中間目標 (平成 23 年度末)	最終目標 (平成 25 年度末)	研究開発成果	達成度
<p>③-2-1-2 分離膜評価技術の開発</p> <ul style="list-style-type: none"> TEM 法を用いて、サブナノオーダー分解能での微構造解析を可能とする。 試料形状によらず品質の高い TEM 観察用薄片試料の作製手法を開発する。 ゼオライト結晶粒界の評価手法を確立する ナノメートルサイズの空間分解能でゼオライト膜の化学組成分析を可能にする 	<ul style="list-style-type: none"> TEM 法を用いて、原子オーダーでの微細構造解析法を可能とする 試料形状によらず品質の高い TEM 観察用薄片試料の作製手法を開発する。 上記手法を活用して、ゼオライト結晶粒界等に関わる知見を得る ナノメートルサイズの空間分解能でゼオライト膜の化学組成分析を可能にする 	<p>一般財団法人ファインセラミックスセンター</p> <ul style="list-style-type: none"> 骨格構造を構成する Si または Al のサイトを直接観察する方法を確立した TEM 観察試料作製法としてイオン研磨法、FIB 法を用いて円筒試料の高品質試料の作製条件を確立した。また、SEM 観察によって、基材表面および基材内部に形成されたゼオライト層の観察を可能とする試料作製法を確立した。 結晶粒界における細孔チャンネルの連続性を定性的に推測する初等的手法を確立した。併せて、高分解能 TEM 観察法で得られた粒界の写真をもとに、粒界の原子構造を解析する方法を確立した。 TEM-EDS 法によって、ナノメートルサイズの空間分解能で Si-Al の空間分布をマッピングする条件を見出した。 	<p>一般財団法人ファインセラミックスセンター</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>○</p> <p>○</p>

<p>・ゼオライト結晶薄膜の結晶間空隙の評価法の開発</p>	<p>・ゼオライト膜内における結晶粒界の空間分布を観察する手法を開発する</p> <p>・TEM 観察結果を基に原子オーダーでの微細構造解析を可能とする</p> <p>・ガス分子の透過性のシミュレーションを実施する</p> <p>・上記 TEM 観察法を用いてゼオライト分離膜およびモジュールの微細構造解析を行い、その結果を開発機関にフィードバックしてゼオライト分離膜の研究開発を支援する</p> <p>・ゼオライト膜の粒界評価</p>	<p>・電子線トモグラフィ法および電子線後方散乱回折法を用いて、結晶粒界の空間分布を観察する手法の開発を試みたが、現時点では手法の確立をするには至っていない。</p> <p>・ゼオライト双晶粒界を対照として手法達成を実証した。</p> <p>・計算手法を確立し、本プロジェクトの実施者と共同で透過機構の解明を行った。</p> <p>・本プロジェクト実施者から、13 件の微細構造解析を実施し、開発を支援した。</p> <p><u>早稲田大学</u></p> <p>・ZSM-5 膜を用いて、非破壊で吸着特性および膜の欠陥構造を評価する装置と手法を開発した。これにより膜形成過程を推察することが可能となった。</p>	<p>△</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>◎</p> <p><u>早稲田大学</u></p> <p>◎</p>
--------------------------------	--	---	--

【達成度の凡例】 ◎大幅達成、○達成、△一部未達、×未達

2.2. 分離膜用セラミックス多孔質基材の開発

2.2.1. セラミックス多孔質基材の開発

【研究開発の具体的内容】 出典：基本計画（別紙）P16、17、18

研究開発項目③-2-1 の目標分離性能を達成するために必要なセラミックス多孔質基材特性（形状精度、表面平滑性、蒸気透過性、最適細孔径、機械的強度、耐化学特性等）を満足する基材を開発する。具体的には、原料の材質、粒子形状及びサイズ等の適正化と基材作製技術（成形、乾燥、焼成）等の改良により、高性能なセラミックス多孔質基材を開発する。

中間目標（平成 23 年度末）

- ・水熱法等のケミカルプロセスによる分離膜製膜技術及びイソプロピルアルコール及び酢酸の脱水プロセス条件下で大幅な強度劣化の生じない多孔質材料を開発する。
- ・目標分離性能を実現する分離膜を担持可能な細孔径、蒸気透過性、表面平滑性、耐化学特性を有する基材を開発する。

最終目標（平成 25 年度末）

- ・イソプロピルアルコール及び酢酸の脱水分離膜として長期使用した際に、大幅な強度劣化が生じない多孔質材料を開発する。

【研究開発成果】

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

本研究開発項目では、水熱法等のケミカルプロセスによる分離膜製膜および IPA・酢酸の脱水プロセスにおいて大幅な強度劣化を生じず、且つ目標とする分離性能を実現可能な細孔径、透過特性、表面平滑性、耐化学特性を有する多孔質基材の開発を実施した。本目標を達成するためには、材料開発、製造プロセス開発を行い、その都度特性を評価する必要がある。また、膜の製膜性・性能は基材特性と密接に関わっており、基材開発は分離膜の開発と一体となった取り組みが重要となる。そのため、本開発項目において、セラミックス多孔質基材の強度・熱衝撃性等の機械的抑制評価については国立大学法人名古屋工業大学と連携して開発を行った。また、セラミックス多孔質基材の特性（表面化学的特性、ガス透過特性）がゼオライト膜の製膜性・性能に与える影響の評価については、学校法人早稲田大学に設けられた共同研究室と連携し開発を推進した。

(1)使用原料の適正化検討・評価用基材の作製

本プロジェクトにおいては、規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術を開発することを旨として、多孔質セラミックス基材上への規則性ナノ多孔体薄膜（ゼオライト膜）の製膜技術を軸として、これらにモジュール化技術を組み合わせた「規則性ナノ多孔体分離膜モジュール」を構築し、これらの技術を用いて高性能・高機能な規則性ナノ多孔体分離膜材料、イソプロピルアルコール（IPA）脱水技術、酢酸脱水技術などを開発する共通基盤技術の開発を目的とした。上記開発目的を鑑み、特に多孔質セラミックス基材の材料開発においては、将来的な製造コスト（原料コスト）の面でアドバンテージを有する天然原料を用いるのではなく、多孔質セラミックス基材上に製

膜される規則性ナノ多孔膜（ゼオライト膜）への基材特性の影響、脱水性能および実環境下における長期安定性に基材特性が与える影響等を体系化可能となるように留意した。そのため、ゼオライト膜製膜の際に、基材から溶出した成分が与える影響を明確にするため、主原料には高純度アルミナを用い、さらにセラミックス焼結体作製のために一般的に使用されているガラスや天然鉱物（カオリン、セリサイト、長石等）等の焼結助剤を用いずに焼結を行うことで高純度な多孔質アルミナ基材を作製した。また、細孔径、気孔率、ガス透過率、強度、表面特性等の主要特性の制御は、原料の粒径、粒度分布、有機バインダーの種類、成形プロセスの諸条件、焼成プロファイルの適正化により制御を行った。

本プロジェクトの共同研究室および大学等共同研究機関で使用される規則性ナノ多孔膜製膜用多孔質アルミナ基材サンプル仕様は、外径 10 mm、内径 7 mm、長さ 400 mm の管状基材とした。基材の平均細孔径が 150 nm および 700 nm である 2 種類の対称膜（サンプル名：NS-1, NS-2）とともに、平均細孔径 700 nm の基材の上に平均細孔径 150 nm の表面層を形成した非対称膜（NA-1）の作製を行った。



図 2.2.1-1 粘弾性評価装置の外観（HAAKE MARS III）

平均細孔径 150 nm、700 nm の対称膜（NS-1, NS-2）については、目標とする細孔径から原料として使用する高純度アルミナ粉末の粒径を判断し、管状基材として押出成形を行うために適した有機バインダー、水等を調合して混練を行い、基材押出成形用坯土とした。調合比および混練時間については本プロジェクトにて平成 21 年度に導入した粘弾性評価装置（レオメーター：Thermo Fisher Scientific 社製 HAAKE MARS III、装置外観：図 2.2.1-1）を用い、坯土の粘弾性特性を調整しつつ最適な条件を探索した。非対称膜（NA-1）については、対称膜（NS-2）上に NS-1 に用いた高純度アルミナ粉末のスラリーを塗布（ディップコーティング）して表面層を得た。表面層スラリーは原料の高純度アルミナ粉末と水、分散剤を混合しバインダーを加えて作製した。ピンホール、クラック等の欠陥の無い表面層を形成するためには、原料アルミナ粒子の分散状態、スラリーの粘度等の制御が必要となる。そのため、スラリー中のアルミナ粒子の粒度分布および粘性を測定しつつ適正化を行った。

上記の様な基材作製プロセスの適正化の結果得られた 3 種類のサンプルの仕様、特性を表 2.2.1-1 にまとめる。作製した基材の外観（NS-1）を図 2.2.1-2 に示す。対称膜

NS-1、NS-2 に関しては、35 %以上の気孔率を持ちつつ、実使用上問題の無い強度が得られた。また、NA-1 については、NS-1 と同等の表面特性を有しながらも、高いガス透過率を達成した。

表 2.2.1-1 規則性ナノ多孔膜製膜用多孔質アルミナ基材の特性

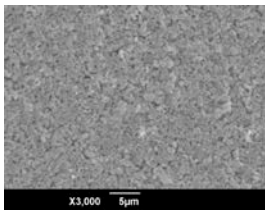
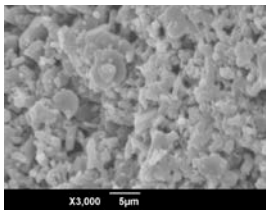
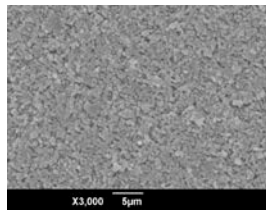
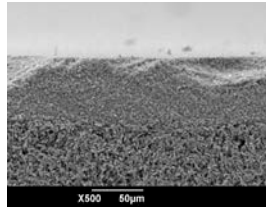
サンプル	NS-1	NS-2	NA-1
外径[mm]	10	10	10
内径[mm]	7	7	7
平均細孔径[nm]	150	700	150 (表面層), 700 (基材)
気孔率[%]	35-40	45-50	35-40 (表面層) 45-50 (基材)
圧壊強度[MPa]	31	18	18
窒素透過率 [mol/m ² Pa s]	1×10 ⁻⁶	2×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁵
表面 SEM 像			
断面 SEM 像	—	—	



図 2.2.1-2 規則性ナノ多孔膜精密分離膜用多孔質アルミナ基材 (NS-1) の外観
(仕様：外径 10mm 内径 7mm 長さ 400mm)

(2)基材表面特性の分離膜への影響検討

規則性ナノ多孔体精密分離膜製膜用多孔質基材作製のための原料アルミナの選定、作製プロセスの適正化および各種特性評価と共に、基材表面特性が分離膜製膜に与える影響を解明するために、表面特性を制御した基材の開発を行った。ゼオライト膜は、種結晶を基材上に担持した後に、コロイダルシリカ等のシリカ源、水酸化アルミニウム等のアルミ源、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属源からなる合成溶液に浸漬し、オートクレーブ中で水熱合成反応により製膜を行う。本プロジェクトで行われているようなゼオライト膜の製膜方法は、多くの企業、研究機関で実施されており、それぞれ使用されている多孔質基材に対するゼオライト膜の製膜メカニズムについては説明が進められている。しかし、様々なゼオライト膜の製膜に対して重要な基材特性の体系化には至っていないのが実情である。そのため、例えばゼオライト膜の性能向上のために、種結晶の大きさ、濃度、担持方法を変更する際にはその都度多孔質基材の特性についても適正化をしない必要が生じ、迅速な開発の妨げとなってきた。本プロジェクトの目的でもある、革新的且つロバスタな製造方法を達成するためには、ゼオライト膜製膜に対して必要な基材の制御因子を把握することが重要である。本開発では、基材である多孔質セラミックス表面のゼータ電位が重要な制御因子の一つと考え、測定方法の確立を行った。さらに、前述の分離膜製膜用多孔質アルミナ基材（NS-1）の焼成プロファイルのみの変更で、同じアルミナ原料粉末にて細孔径を大きく変化させずに気孔率を大きく変化させる方法を確立した。さらに該基材の表面ゼータ電位に差異があることを見出した。

原料の高純度アルミナ粉末、添加剤（焼結助剤、有機バインダー）によらず焼成プロファイルのみの操作により、平均細孔径は大きく変化させず気孔率のみを変化させた多孔質アルミナ基材（NS-1）の水銀圧入法により測定した細孔径分布を図 2.2.1-3 に示す。焼成温度の上昇により 0.2 μm 以上の大きさの細孔が消失し、全体の細孔容積も減少していることがわかる。平均細孔径も焼成温度の上昇に伴い徐々に小細孔側にシフトしているが、最も低温で焼成した T1 と最も高温で焼成した T5 との間でも 0.05 μm 程度であった。以上の様に作製した多孔質アルミナ基材に対し、特にゼオライト種結晶の担持に影響を与えると考えられる表面ゼータ電位の測定を実施した。

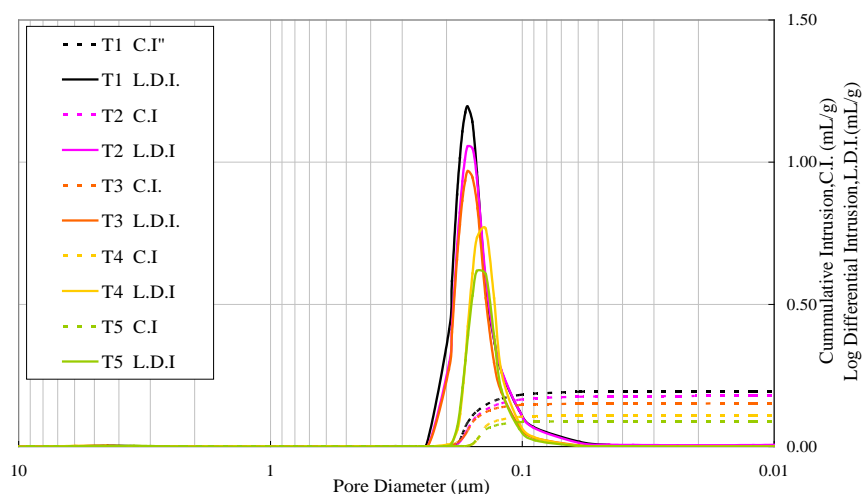


図 2.2.1-3 水銀圧入法により測定した多孔質アルミナ基材（NS-1）の細孔径分布（焼成温度：低 T1⇔T5 高）

セラミックス原料粉末および緻密質のセラミック焼結体のゼータ電位測定に関しては、多くの研究例、測定例が存在するが、多孔質基材表面のゼータ電位については世界的に見ても測定された例が無い。そのため、本開発においてはまずは多孔質基材表面のゼータ電位方法から確立することとした。ゼータ電位の測定は、平成 21 年度に早稲田大学共同研究室に導入された、ゼータ電位測定装置（大塚電子製 ELS-Z、装置外観：図 2.2.1-4）を用いて測定した。



図 2.2.1-4 ゼータ電位測定装置の外観（大塚電子製 ELS-Z）

一般的な微粒子のゼータ電位測定原理を図 2.2.1-5 に示す。溶液（例えば水）に別の相（例えば電極や粒子）が接触した時、その界面では表面荷電に対する対イオンにより電気二重層が形成され電位差（イオン濃度勾配）が生じる。溶液に対して接触した相が相対的に運動している時、接触相の表面からある厚さの層にある溶液は粘性のために接触相とともに運動する。この層の表面（滑り面）と界面から十分に離れた溶液のバルク部分との電位差をゼータ電位という。本開発で導入したゼータ電位測定装置では、石英セルの両端に電位差を発生させ、粒子を電気泳動させその泳動速度をレーザー光の散乱により測定し、式 2.2.1-(1)により電気泳動度を算出する。

$$\Delta v = 2UEn \sin(\theta/2)/\lambda \quad \text{式 2.2.1-(1)}$$

(Δv : ドップラーシフト量、 U : 電気移動度、 E : 電場、 n : 溶媒の屈折率、 θ : 散乱角度、 λ : 入射光波長)

算出した電気泳動度から式 2.2.1-(2) (Smoluchowski の式) を用いてゼータ電位を求めることが可能である。

$$\zeta = 4\pi\eta U/\epsilon \quad \text{式 2.2.1-(2)}$$

(ζ : ゼータ電位、 η : 溶媒の粘度、 ϵ : 溶媒の誘電率)

本開発で導入した装置では、上式とともに式 2.2.1-(3) (森・岡本の式) を用いてセル壁面の電位で生じる電気浸透流を考慮し、真の電気泳動度を算出している。

$$U_{obs}(Z) = U_p + U_{osm}(Z) \quad \text{式 2.2.1- (3)}$$

(Z : セル中心からの距離、 U_p : 粒子の真の移動度、 $U_{obs}(Z)$: 位置 y において測定される見掛けの泳動速度、 U_{osm} : セル位置(Z)における電気浸透流れの速度)

一方、多孔質セラミックス基材表面のゼータ電位測定原理を図 2.2.1-6 に示す。測定する多孔質セラミックス基板は、上記の一般的な粒子等のゼータ電位測定方法の場合に用いられた石英セルの上面に取り付けられる。石英セル中には参照サンプルとなるポリスチレンラテックス粒子を入れ、そのポリスチレンラテックスの電気泳動に与える多孔質基板の電気浸透流の影響を式 2.2.1- (3)および式 2.2.1- (4)より算出することで、多孔質基板表面のゼータ電位を求める。

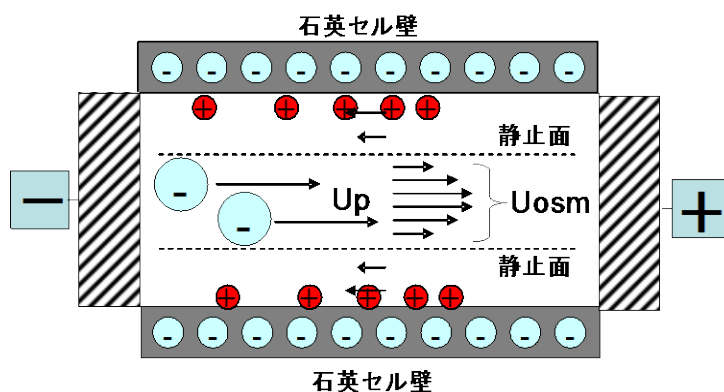


図 2.2.1-5 一般的な粒子の電気泳動によるゼータ電位測定原理

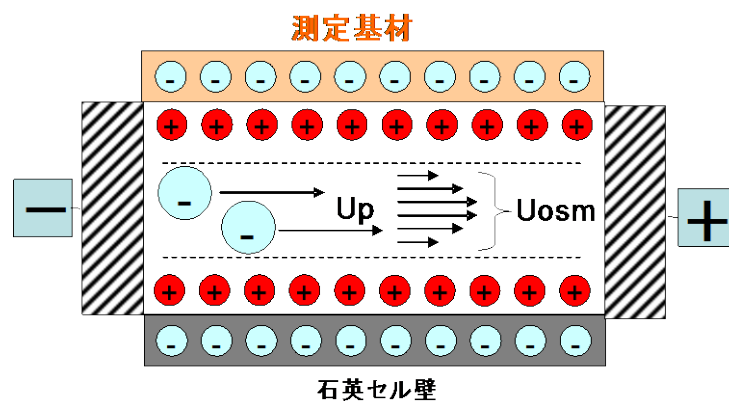


図 2.2.1-6 多孔質セラミックス基材のゼータ電位測定原理

$$U_{obs}(Z) = U_p + AU_0(z/b)^2 + \Delta U_0(z/b) + (1-A)U_0 \quad \text{式 2.2.1- (4)}$$

(Z : セル中心からの距離、 U_p : 粒子の真の移動度、 $U_{obs}(Z)$: 位置 y において測定される見掛けの泳動速度、 U_0 : セルの上下壁面における平均移動度、 ΔU_0 : セルの上下壁面における移動度の差)

($A = 1/[(2/3) - (0.420166/k)]$ 、 $k = a/b$: $2a$ と $2b$ は電気泳動セル断面積の横と縦の長さ)

図 2.2.1-7 には多孔質アルミナ基材 (NS-1 : 対称膜、平均細孔径 150 nm) のゼータ電位測定結果を示す。比較として NS-1 原料のアルミナ粉末 (α -アルミナ) および Y 型ゼオライト種結晶 (NaY 型ゼオライト粉末、東ソー製、Si/Al=7) のゼータ電位測定結果を示す。測定した pH は 4~11 とした。図中の T-1、T-3、T-5 は多孔質基材の焼成温度を表しており、T-1<T-3<T-5 である。pH が低い領域では正のゼータ電位を、pH が高い領域では負の値を示し、等電点は pH9~10 であった。しかし、ゼータ電位の絶対値が焼成温度の上昇とともに小さくなることが判明した。これは、アルミナの焼結の進行とともに、多孔体の表面積が小さくなるためゼータ電位量も減少したためと考えられる。

本項目において、多孔質アルミナ基材表面のゼータ電位測定方法を確立し、基材表面特性がゼオライト種結晶の付着性に与える影響を検討可能にした。このことにより、ゼオライトの製膜状態に大いに影響を与えるゼオライト種結晶の担持状態を、細孔径、気孔率等のパラメータと比較して定量的に考察可能となり、ゼオライト膜開発の新たな切り口を提案したと考えられる

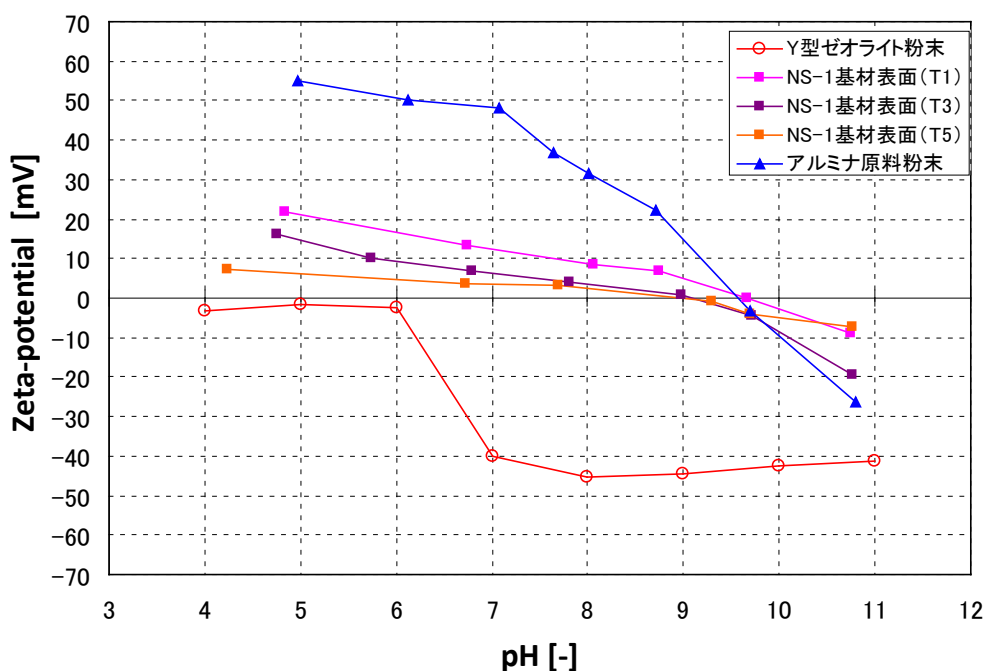


図 2.2.1-7 多孔質アルミナ基材 (NS-1) 表面、原料粉末 およびゼオライト種結晶のゼータ電位

(3)基材特性と分離膜性能の相関調査

早稲田大学共同研究室における Y 型ゼオライトの製膜試験結果より、多孔質アルミナ基材表面およびゼオライト種結晶粒子のゼータ電位がゼオライト膜の種結晶担持状態に影響を与え、製膜状態に大きく影響を与えることがわかった。さらに、これら Y 型ゼオライト膜は製膜状態および性能評価条件によって IPA 透過率は大きく変化するが、水透過率がほぼ変化しない。すなわち Y 型ゼオライト膜における水透過率は基材のガス透過性能に大きく依存する。そこで、Y 型ゼオライト膜の水透過率と基材のガス透過性能の相関を明らかにすることを目的として、ガス透過性の異なる基材 (対称構造、非対称

構造)へY型ゼオライト膜を製膜し、水/IPA系における透過分離性能の評価を行った。

使用した基材の細孔径、気孔率、N₂透過率を表 2.2.1-2 に示す。対称基材 B は NS-1 基材 (T3、標準品) であり、対称基材 A は NS-1 基材押出成形後の焼成温度を高くすることで気孔率を大きく低下させ、N₂透過率を低く調整した基材 (NS-1 T5) である。また、非対称基材 C は NA-1 基材である。図 2.2.1-8 の条件にて調整した種結晶水溶液を用い、図 2.2.1-9 の条件にて各基材へ種結晶を担持した。各基材へ種結晶担持後、図 2.2.1-10 の条件で調整した水熱合成溶液を用い、図 2.2.1-11 の条件にて Y 型ゼオライト膜の製膜を行った。

表 2.2.1-2 製膜用基材の細孔径、気孔率、N₂透過率

	対称A	対称B	非対称C
平均細孔径 [μm]	0.14	0.16	0.18(表面) / 0.72(基材)
気孔率 [%]	27	39	41(表面) / 50(基材)
N ₂ 透過率 [$\times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]	0.4	1.1	11.9

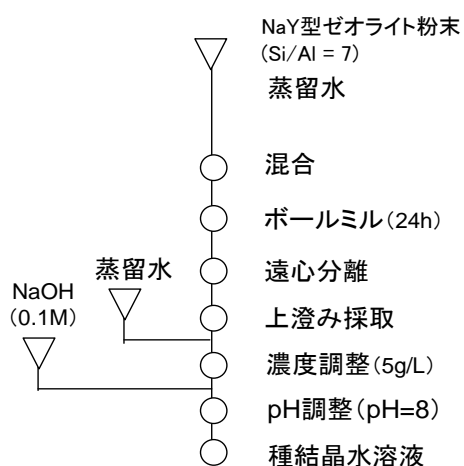


図 2.2.1-8 種結晶水溶液作製条件

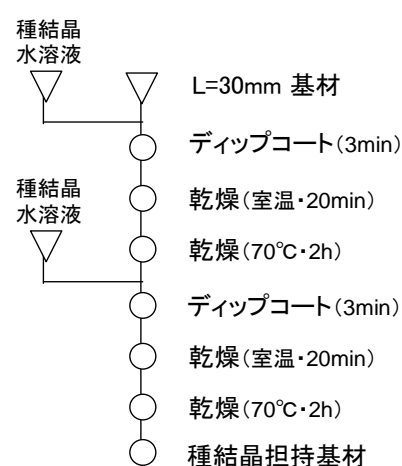


図 2.2.1-9 基材への種結晶担持条件

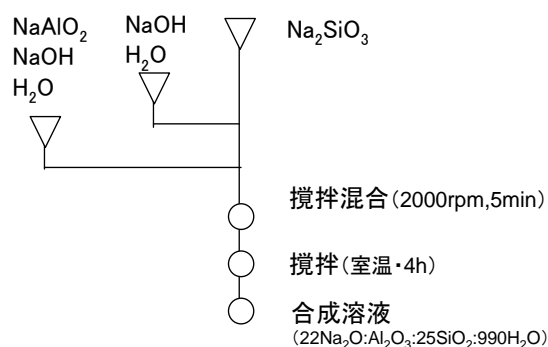


図 2.2.1-10 水熱合成溶液の作製条件

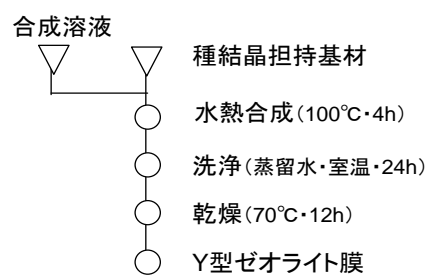


図 2.2.1-11 Y型ゼオライト膜の製膜条件

図 2.2.1-12 に各基材上へ製膜した Y 型ゼオライト膜の 100~150°Cにおける水および IPA の透過率を示す。また、各基材の N₂ 透過率（室温）と製膜後の水透過率（100°C）とを比較した結果を図 2.2.1-13 に示す。対称基材 A 上に製膜した膜の水透過率は基材の N₂ 透過率とほぼ同等であり、基材のガス透過率が水の透過を律速していることがわかる。基材のガス透過性向上に伴い、製膜後の水透過率が増大しており、ガス透過性は膜性能（特に水透過性）の向上において重要な基材特性であることがわかる。

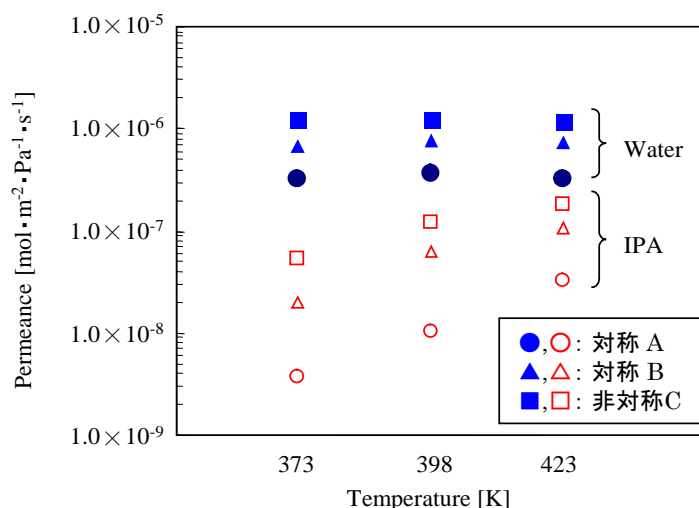


図 2.2.1-12 各基材上へ製膜した Y 型ゼオライト膜の水および IPA の透過率 (VP : 蒸気透過分離、水/IPA = 45/55 kPa)

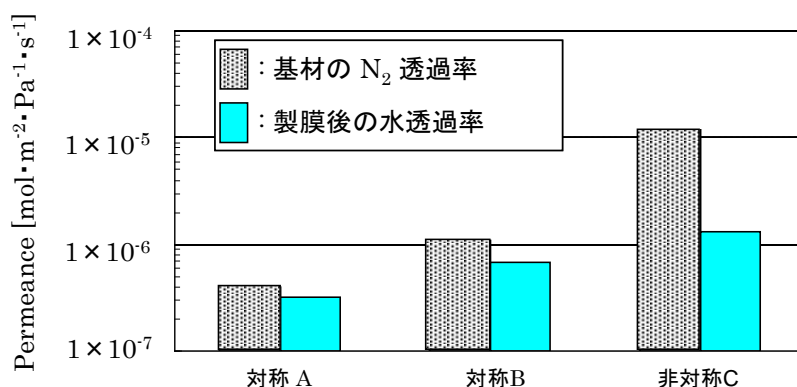


図 2.2.1-13 各基材の N₂ 透過率（室温）と製膜後の水透過率（100°C）との比較

種結晶担持後の基材表面および断面 SEM 像を図 2.2.1-14 に示す。作製した Y 型ゼオライト膜の表面および断面 SEM 像を図 2.2.1-15 に示す。図 2.2.1-15 より、対称基材上に製膜された Y 型ゼオライト膜と非対称基材上に製膜された Y 型ゼオライト膜とでは、膜厚が大きく異なっていた。大きな原因として考えられるのは種結晶担持状態の差である。図 2.2.1-14 より、いずれの基材においても表面に種結晶の堆積層は見られず、種結晶の粒子径（130nm）は基材表面の細孔径（150nm）よりも小さなことから、種結晶は基材細孔内部へ浸入したと考えられる。対称基材 A の種結晶担持量は 2.4g/m²であり、非対称基材 C の種結晶担持量は 0.5g/m²であったことから、種結晶の担持状態は図 2.2.1-16

のような状態であると推察される。このように種結晶の担持状態の差が Y 型ゼオライトの結晶成長に影響し、膜の形態が大きく異なると考えられる。

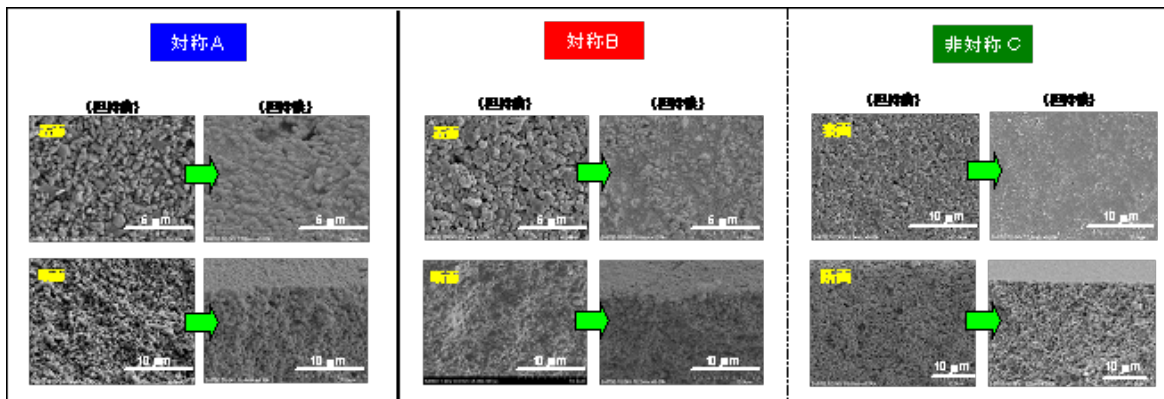


図 2.2.1-14 種結晶担持後の基材表面および断面 SEM 像

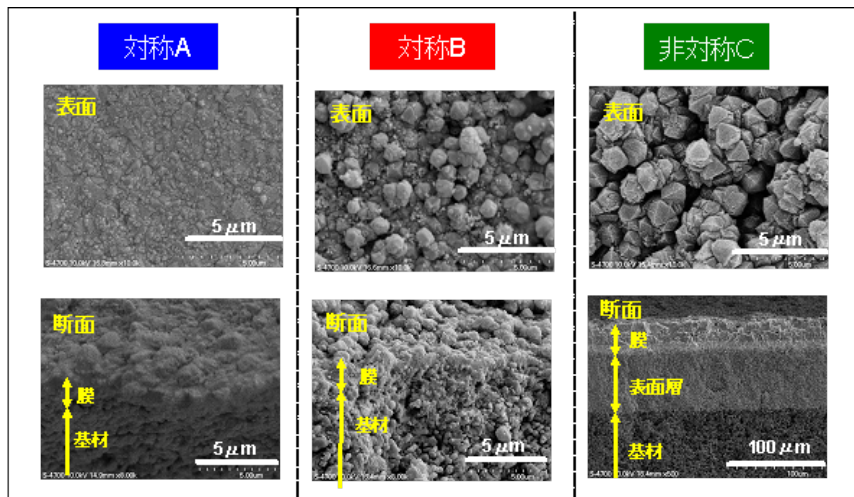


図 2.2.1-15 Y 型ゼオライト膜の表面および断面 SEM 像

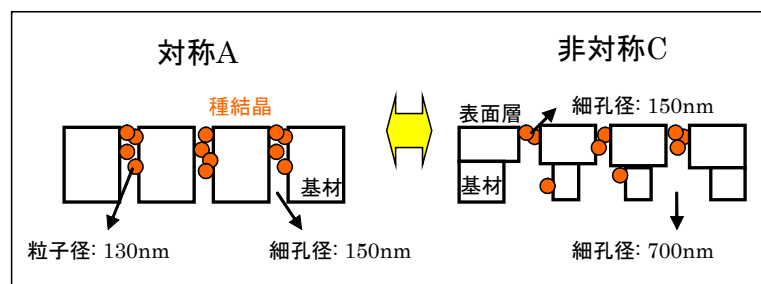





図 2.2.1-16 推察される種結晶の担持状態

基材のガス透過性は膜性能の向上において重要な基材特性であるが、表面状態をゼオライト膜の製膜に対して好適な状態にしなければならないことが示唆される。基材の細孔径を増大させ、ガス透過性を向上させた非対称基材は膜性能を向上させるが、担持する膜に応じた表面層の適正化が必要となる。

(4)基材特性の改良（高ガス透過率化）

ゼオライト膜の水透過性能を向上させるために、高ガス透過性能化を目的とした基材の作製を行った。従来の NS-1 や NS-2 基材よりも大きな細孔径を有する基材を作製し、その表面に製膜に好適な細孔径の表面層を設けた非対称基材を作製することを目指した。細孔径を大きくしようとした場合、粒子径の大きなアルミナ原料を用いなければならないが、粒子径の大きなアルミナ原料は焼結性が悪い。そのため、粒子径の大きなアルミナ原料に少量の粒子径の小さなアルミナ原料を混合する方法を用いた。ただし、その方法を用いる場合、アルミナ原料の分散性が重要となる（分散性が悪いと焼結が促進されない）。そこでアルミナ原料の分散性を向上させる目的で、基材製造用原料粉体混合装置（ホソカワミクロン製）を用いた基材原料の作製を行った。混合装置を用いて作製したアルミナ原料を用いて押出成形により管状基材（NS-3 基材）を作製した。基材物性を表 2.2.1-3 に、細孔径分布を図 2.2.1-17 に、基材表面 SEM 像を図 2.2.1-18 示す。NS-3 基材は NS-1 基材や NS-2 基材と比較して表面性状は粗いが大きな細孔径を有し、高いガス透過性能を示すことが確認された。

表 2.2.1-3 基材物性の比較（NS-1、NS-2、NS-3）

	NS-1 (対称・細孔小) 	NS-2 (対称・細孔中) 	NS-3 (対称・細孔大) 
細孔径 [μm]	0.16	0.76	2.62
気孔率 [%]	38	49	30
表面粗さ(Ra) [μm]	0.3	1.5	1.7
圧環強度[MPa]	31	18	25
N_2 透過率 [$\text{mol}/(\text{m}^2 \text{Pa s})$]	1.1×10^{-6}	1.8×10^{-5}	6.6×10^{-5}

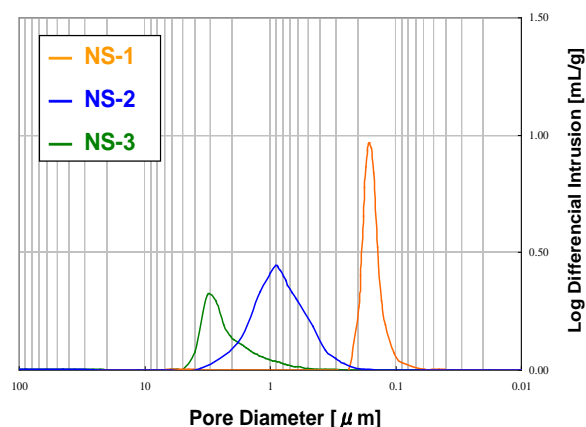


図 2.2.1-17 細孔分布の比較（NS-1、NS-2、NS-3）

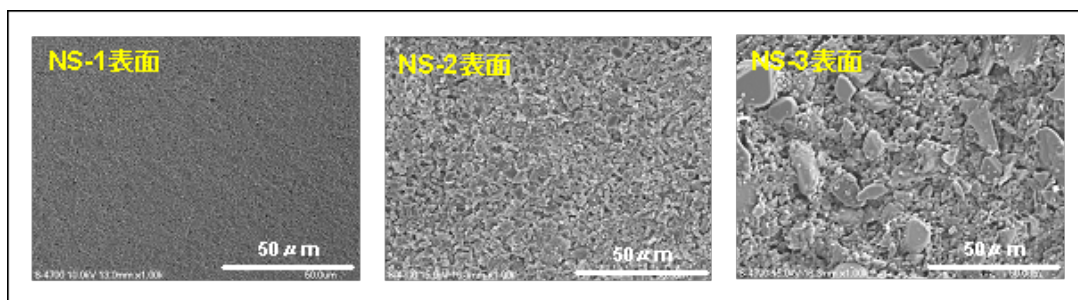


図 2.2.1-18 基材表面 SEM 像の比較 (NS-1、NS-2、NS-3)

作製した NS-3 基材を用いて非対称基材 (NA-2 基材) の作製を行った。対称基材 (NS-3) 上に NS-1 に用いた高純度アルミナ粉末のスラリーを塗布 (ディップコーティング) して表面層を得た。基材物性を表 2.2.1-4 に、NA-2 基材表面および断面 SEM 像を図 2.2.1-19 示す。NA-2 基材は NA-1 基材と同等の表面層が得られ、ガス透過率が 2 倍に向上した。

表 2.2.1-4 基材物性の比較 (NA-1、NA-2)

	NA-1	NA-2
外径 [mm]	10.0	10.1
内径 [mm]	7.0	7.1
平均細孔径 [μm]	0.72(基材) 0.18(表面層)	2.62(基材) 0.18(表面層)
気孔率 [%]	50(基材) 40(表面層)	30(基材) 40(表面層)
表面粗度 Ra [μm]	0.4	0.9
表面層膜厚 [μm]	50	60
N_2 透過率 [$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$]	1.0×10^{-5}	2.1×10^{-5}

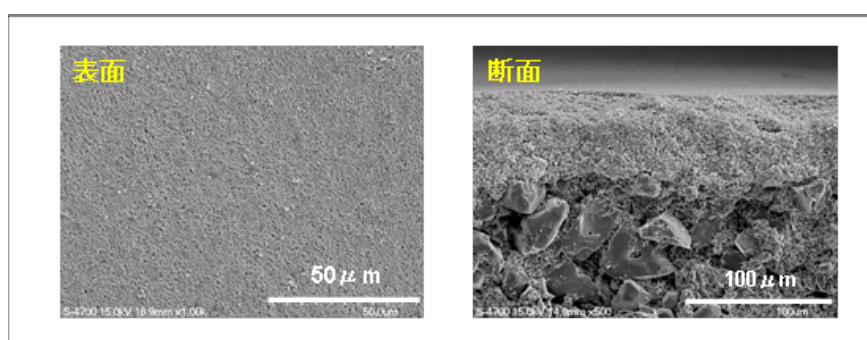


図 2.2.1-19 NA-2 基材表面および断面 SEM 像

(5) 基材の熱的・機械的・化学的安定性評価

本開発にて作製を行った多孔質アルミナ基材の熱的・機械的・化学的安定性については、名古屋工業大学と連携し評価を行った。評価内容および評価結果は名古屋工業大学の報告に記載されている。名古屋工業大学での評価の結果、本開発において作製した多

孔質アルミナ基材は、水熱法等のケミカルプロセスによる分離膜製膜および IPA および酢酸の脱水分離膜として長期使用した際に、大幅な強度劣化が生じないことが明らかとなった。

名古屋工業大学

分離膜用多孔質支持基材の特性においては、膜透過抵抗を可能な限り低減するための多孔質構造制御と、支持体としての機械的特性および耐熱衝撃性の両立を図ることが極めて重要となる。また、本プロジェクトにおいては、強アルカリ条件下でゼオライト系分離膜が製膜されること、一方、分離対象化合物の一つに有機酸（酢酸）も含まれることから、それらに対する多孔基材の化学的耐久性の評価が必要となる。ここでは、本プロジェクトで使用される多孔質基材を中心に、多孔質構造の定量的な評価、熱物性、機械的特性および耐熱衝撃性の評価、製膜/分離プロセス条件暴露時の耐久性評価を行った。

多孔質構造の定量評価研究では、株式会社ノリタケカンパニーリミテド（以下、ノリタケ）より提供された分離膜用アルミナ多孔質基材を使用した。気孔率のみを変化させたほぼ同一の気孔径を持つ多孔体のシリーズを用いて、気孔率および気孔径による各物性値の変化について系統的に評価することを目的とした。表 2.2.1-5 に試験を行ったすべてのアルミナ多孔体の略称と水銀圧入法による気孔率気孔径の測定値を示した。当初の目的の通り、気孔率の異なるほぼ同一気孔径を持つ d017、d040、d070 の 3 水準（気孔径はそれぞれ約 0.17、0.4、0.7 μm ）の多孔体シリーズが得られていることがわかる。

表 2.2.1-5 試験片の略称と気孔率、気孔径

Sample name		Porosity	Pore size
		(%)	(μm)
d017 (NS-1)	P23	22.6	0.17
	P32	31.9	0.16
	P38	38.2	0.16
	P42	42.2	0.17
	P45	45.2	0.17
d040	P29	29.3	0.39
	P33	32.6	0.38
	P37	37.0	0.37
d070 (NS-2)	P43	42.9	0.72
	P45	45.6	0.78
	P47	47.6	0.70
	P48	48.7	0.72
	P49	49.0	0.69
d313		35.0	3.13
d970		39.7	9.70

さらに、多チャンネル型基材用の多孔体である d313、d970 についても基礎物性データを得る目的で同様の評価を行った。図 2.2.1-20 に多孔質構造の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察結果を示した。3 水準の小気孔径の多孔体は 1 μm 以下の粒径の小さなアルミナ粒子

で構成されており、均一な多孔質構造となっていたが d040 は局所的に粗大な気孔が観察された。また、d070 については他の 2 種と比較して粒子同士が焼結した時の接触部（ネック部）が良く成長していた。気孔径が大きい多チャンネル型基材用の多孔体 2 種はいずれも粒径の大きなアルミナ粒子で構成されていた。

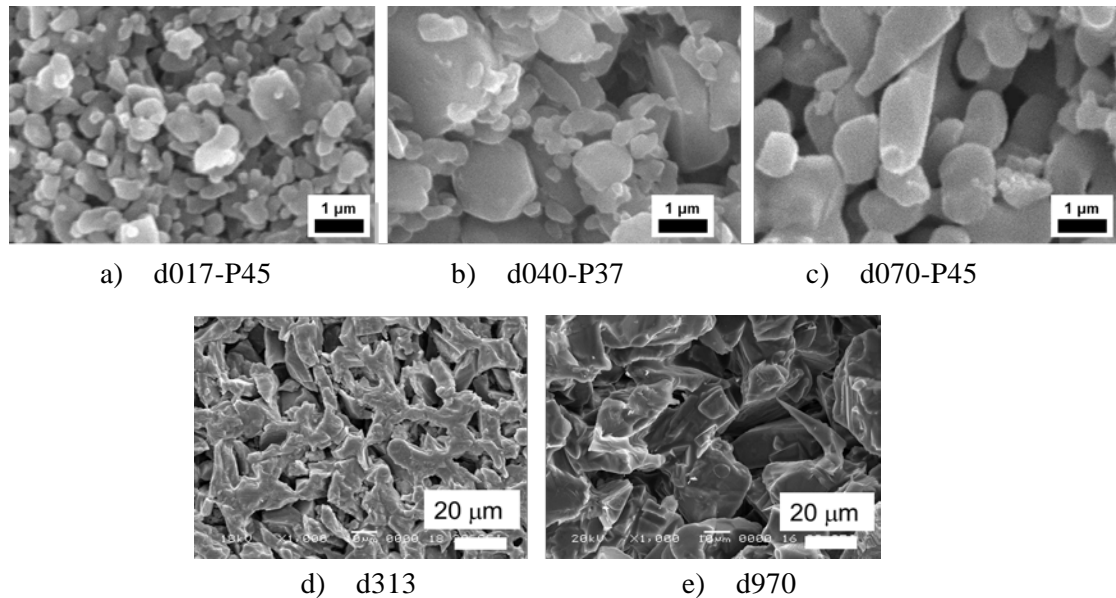


図 2.2.1-20 アルミナ多孔質基材の破壊面の走査型電子顕微鏡観察結果

(5)-1 アルミナ多孔質基材の熱機械的特性および耐熱衝撃性の評価

アルミナ多孔質基材について、熱機械特性および耐熱衝撃性を評価することを目的とする。ここでは、気孔率気孔径等の気孔構造のパラメータと各物性値の関係について明らかにしていくことで、分離膜基材として最適な多孔質基材の開発の指針となるデータを集積した。図 2.2.1-21 に窒素ガス透過率を示した。透過率は気孔径の増大とともに急激に増加していき、d017 と比較して d040 はほぼ同じであるが、d070 は約 20 倍、d970 は約 500 倍の透過率を示した。図 2.2.1-22 に各多孔体の室温における 4 点曲げ強度と気孔率の関係についてプロットした。各気孔径シリーズ内での比較では気孔率の増加に伴って強度は単調に減少した。SEM 観察で粗大気孔が観察された d040-P37 ではより大きな強度の低下が見られた。一般に、多孔体は気孔が破壊源となることから気孔径が大きくなると強度が低下する傾向があるが、d017 と d070 での同程度の気孔率（P42～P45）における比較では、気孔径が大きいにもかかわらず d070 の方が若干高い強度を示した。以上のことから、本研究での多孔体強度は気孔率気孔径の値のみならず、粗大気孔やネック部成長の気孔構造が影響していることがわかった。また、室温から 300 °C の範囲においていずれの多孔体においても強度の変化は 10 % 未満であり、基材使用温度領域での強度の温度依存性は使用上の問題とならないことがわかった。図 2.2.1-23 に荷重点変位法による弾性率の測定結果を示した。強度と同様に気孔率の増加に伴って弾性率は減少し、d040-P37 は低い値を示し、d070 は高い値を示した。弾性率の温度依存性はほとんど無視できる程度であった。

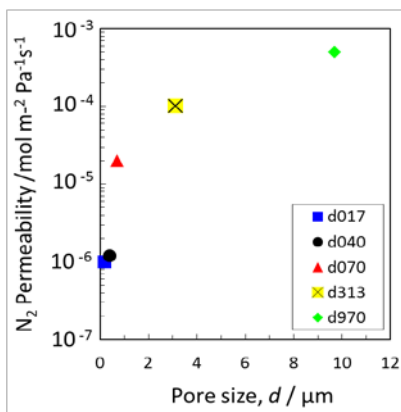


図 2.2.1-21 窒素ガス透過率の気孔径依存性

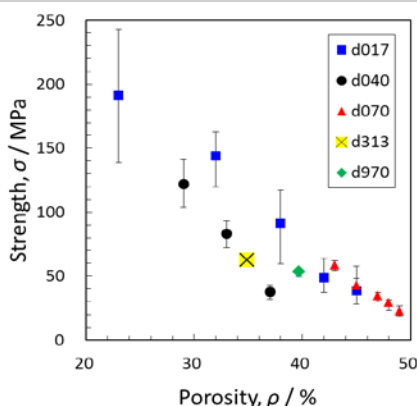


図 2.2.1-22 室温曲げ強度の気孔率依存性

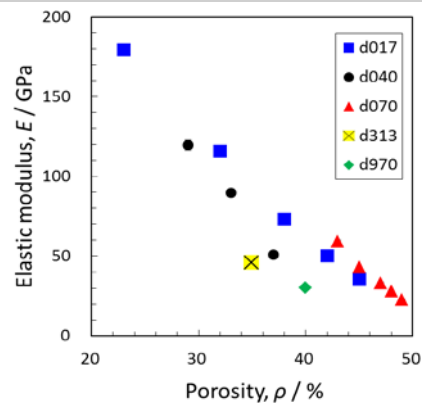


図 2.2.1-23 室温弾性率の気孔率依存性図

図 2.2.1-24 にレーザーフラッシュ法による室温での熱伝導率の気孔率依存性の測定結果を示した。熱伝導率も気孔率の増加に伴って減少した。また、温度の増加とともに単調に減少し 300 °C では室温の 60 % 程度となった。緻密体のアルミナの熱伝導率も同様の負の温度依存性を持つため、この多孔体の温度依存性はアルミナ固体部分の熱伝導の変化の影響といえる。熱伝導率と気孔率の関係については多孔体の固相部を完全緻密体であるとした Russel の理論式 1 (参考文献 2.2.2-1 参照) を実線で、固相部分の粒子間ネック部分に関して補正を行った Smith の理論式 2 (参考文献 2.2.2-2 参照) を点線で示した。本研究での熱伝導率の測定値は Smith の理論式に良く一致しており、ネック部の考慮が重要であることがわかった。強度および弾性率と比較して高气孔率領域で d070 が明らかに高い熱伝導率を示しておりネック部成長の熱伝導率への寄与が大きいことがわかった。図 2.2.1-25 に熱膨張係数の測定結果を示した。熱膨張係数は気孔率、気孔径によらずほぼ同じ値となり、気孔構造にはほとんど影響されないことがわかった。また、温度に対しては正の依存性を示した。

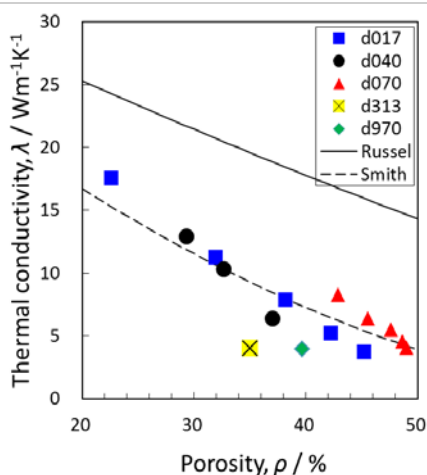


図 2.2.1-24 熱衝撃強度の気孔率依存性

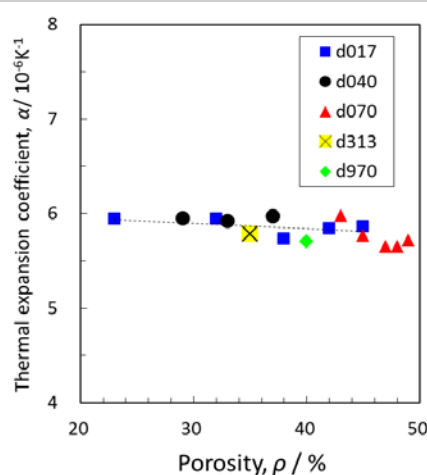


図 2.2.1-25 熱膨張率の気孔率依存性 (室温~300°Cでの結果)

耐熱衝撃性を示す熱衝撃強度は赤外線放射加熱法により測定した。図 2.2.1-26 に熱衝撃強度の実験値の気孔率依存性の測定結果を示した。多チャンネル型基材用の 2 種については物性値から求められる推測値を示した。気孔率の増加に伴って熱衝撃強度が減少し、耐熱衝撃性が低下していくことがわかった。熱衝撃破壊強度については測定された熱機械物性値とのよい相関が得られており、このことから熱衝撃強度の気孔率による低下は強度と熱伝導率の低下に影響されているものであることがわかった。また、他の物性と同様に d070 は高い熱衝撃強度を示しており、高い気孔率と大きな気孔径であるにも係わらず、ネック部が成長しているために高い耐熱衝撃性を持つことを定量的に評価することができた。

図 2.2.1-27 に多孔質基材の性能を表す一例としてガス透過率と熱衝撃強度の関係を示した。d070 は透過性能と耐熱衝撃性が両立しているグラフ中の右上（赤矢印）方向に位置しており、他と比べて優れた性能を持つ基材であることがわかる。SEM 観察結果から、d070 については他の多孔質基材と比較して粒子間ネック部の成長が見られた。多孔質分離膜基材の構造設計においては、まず、流体透過性を向上させるために気孔径気孔率を大きくする必要があるが、強度や耐熱衝撃性の低下を招く。しかし、粗大気孔の形成を抑制しつつ、粒子間ネック部を成長させた多孔質構造を持たせることで、高い透過性と優れた強度や耐熱衝撃性を両立させた多孔質基材が作製できることが明らかとなった。

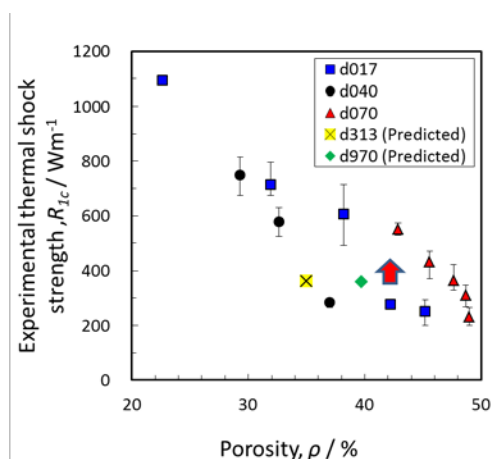


図 2.2.1-26 熱衝撃強度の気孔率依存性

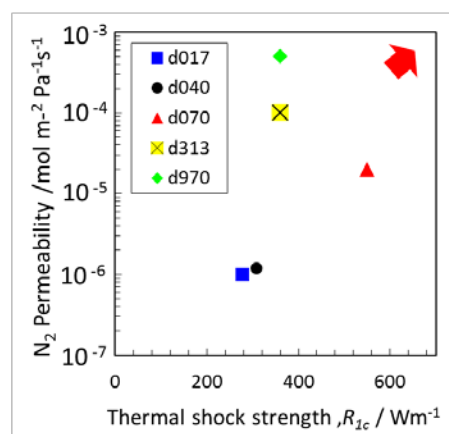


図 2.2.1-27 多孔質基材の性能比較
(窒素透過率と熱衝撃強度)

(5)-2 新規高ガス透過性多孔質基材の特性評価

ガス透過性向上を目的として、ノリタケにより作製された新規多孔質基材 (NS-3) について諸物性の評価を行った。気孔率は 30% で気孔径は $2.6 \mu\text{m}$ 強度は 38.5MPa 窒素ガス透過率は $6.6 \times 10^{-5} \text{mol m}^{-2} \text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$ であった。d070 と比較して強度はほぼ同等で透過率は 3 倍以上となっており、ガス透過率の向上が達成されていることがわかった。図 2.2.1-28 に示した NS-3 の微構造観察結果を見ると、大きな粒子で構成されたマトリックスに小さな粒子が間隙を緩く埋めるような構造となっており、気孔径の大きなマトリックスで透過率を高め、間隙にある粒子により補強される形で強度を保持していることがわかった。

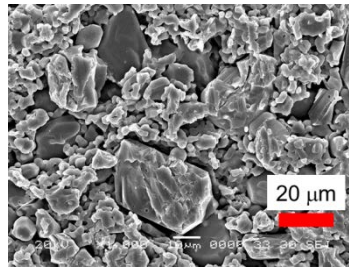


図 2.2.1-28 新規高ガス透過性多孔質基材の走査型顕微鏡観察結果

(5)-3 ゼオライト製膜条件における多孔質基材の強度変化の測定

アルミナは耐化学薬品性に優れるセラミックスであるが、アルカリ成分に対して腐食することが知られている。本研究でのゼオライト合成はアルカリ溶液中で行われるため、合成時にアルミナ多孔質基材が腐食され強度等の劣化が懸念される。そこで本実験ではゼオライト合成時と同様の条件に暴露させた多孔質基材の強度試験を行い暴露前後の強度の変化について評価した。多孔質基材は d017-P32 を使用し、試験片形状は強度試験に使用したものと同一である。アルカリに対する腐食評価法は JIS R1614 を参照した。暴露した溶液組成および処理時間・温度は無配向 ZSM-5 膜および c 軸配向 MOR 膜の膜合成条件と同一とした。また、合成溶液中のアルカリ成分のみの組成に暴露させた実験も比較として行った。図 2.2.1-29 に暴露試験前後の試験片の 4 点曲げ強度について示した。アルカリ成分のみの溶液組成では暴露試験前と比べ大きく強度が減少したが、実際の合成溶液中では MOR 膜合成条件での強度低下においても約 17 % (144→120 MPa) に留まっている。これは合成溶液中のシリカ成分の影響により溶液中の pH が低下していくことによるものであるとわかった。この実験結果からゼオライト製膜処理における多孔質基材の強度低下は実用上問題ないことが明らかとなった。

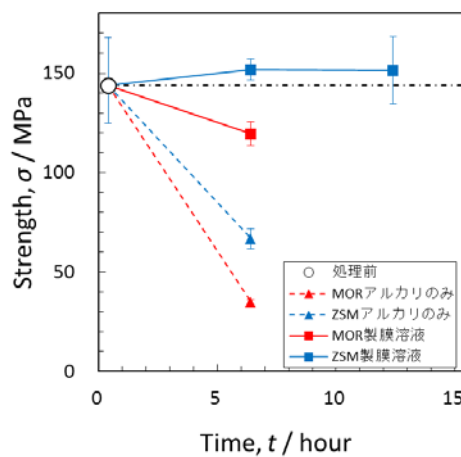


図 2.2.1-29 アルカリ溶液暴露による多孔質機材の強度変化

(5)-4 実使用環境条件における多孔質基材の長期安定性評価

アルミナ多孔質基材の実使用環境下における長期安定性評価として、IPA および酢酸溶液中における多孔質基材の劣化の有無について評価を行った。NS-1 多孔質基材を①水：IPA=35%：65%、又は②水：酢酸=50%：50%の溶液中に入れ、それぞれ 130℃、1000 時間のオートクレーブ処理を行った後、処理前後の強度変化を 4 点曲げ試験法にて評価した。図 2.2.1-30 に示すように酢酸および IPA 溶液中処理ともに未処理のもの比較して有意な強度の差は見られなかった。また、多孔質基材表面について走査型電子顕微鏡観察を行ったところ、処理前後における表面状態の相違は見られなかった。以上のことから実使用環境下溶液中における多孔質基材の劣化は起こっていないことが明らかとなった。

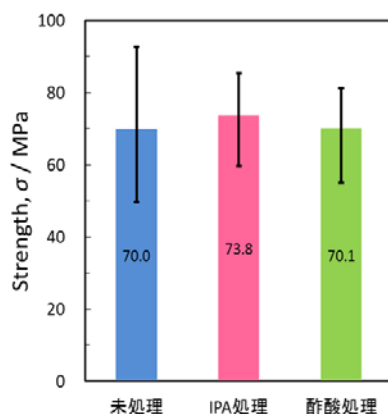


図 2.2.1-30 実使用条件処理前後における多孔質基材強度変化

(5)-5 ゼオライト膜のガス圧耐久性能評価

ゼオライト膜の実使用環境下における長期安定性評価として、ガス圧を負荷した時の膜性能の変化について評価を行った。NS-1 多孔質基材に Y 型ゼオライトを製膜して、130℃中で差圧 0.3MPa の窒素ガス圧を 1 時間負荷した。ガス圧を負荷した後の製膜基材について、水もしくは IPA 中での各透過率測定および水/IPA の分離性能評価を行った。図 2.2.1-31 に示すように酢酸および IPA 中処理ともに未処理のものと比較して有意な透過性能の変化は見られず、ゼオライト膜の劣化は起こっていないことが明らかとなった。

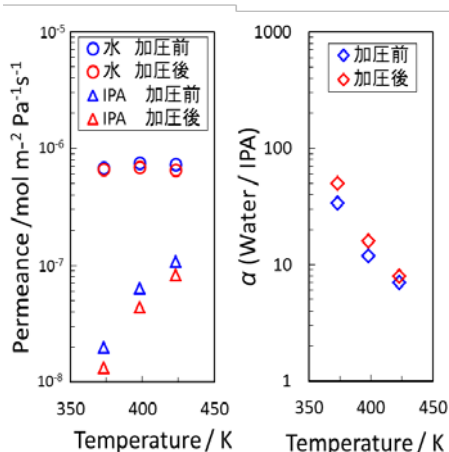


図 2.2.1-31 ガス圧負荷前後の水および IPA の透過率 (左) と分離係数 (右)

【成果の意義】

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

開発した細孔構造制御技術、表面特性評価技術、基材作製技術を基に、分離膜のニーズに応じた様々なバリエーションの基材が作製可能となり、今後の分離膜事業拡大に貢献可能な基材作製技術を開発した。

名古屋工業大学

多孔基材に関する一連の評価手法を確立し、優れた特性を持つ分離膜用多孔基材の微構造特性および開発の指針を明らかにできた。

【知的財産権の取得】

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

なし

名古屋工業大学

なし

【成果の普及】

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

平成 22 年から平成 25 年にかけて国際学会での成果報告を 6 件行った。平成 25 年の日本膜学会第 35 年会では得られた成果に関する講演を行った。

名古屋工業大学

得られた研究結果および知見をもとにノリタケと連名で国内外の学会にて研究発表を行った。

【目標の達成状況】

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

- ・ 製膜、脱水プロセス条件下で長期使用した際に、大幅な強度劣化の無い多孔質アルミナ基材を開発した。
- ・ 製膜試験用基材を作製・提供し、目標分離性能を達成することを確認した。
- ・ 基材表面のゼータ電位測定方法を確立した。
- ・ 基材特性向上のため新規基材作製方法を導入し、高ガス透過性基材を開発した。

名古屋工業大学

- ・ 多孔基材の熱機械的特性および耐熱衝撃性を評価する技術を確立した。
- ・ 多孔基材の製膜環境における耐化学特性評価技術を確立した。
- ・ イソプロピルアルコールおよび酢酸の脱水分離環境での長期安定性の評価手法を確立した。

中間目標 (平成 23 年度末)	最終目標 (平成 25 年度末)	研究開発成果	達成度
<p>③-2-2-1 セラミックス多孔質基 材の開発</p> <ul style="list-style-type: none"> 水熱法等のケミカルプロセスによる分離膜製膜技術及びイソプロピルアルコール及び酢酸の脱水プロセス条件下で大幅な強度劣化の生じない多孔質材料を開発する。 目標分離性能を実現する分離膜を担持可能な細孔径、蒸気透過性、表面平滑性、耐化学特性を有する基材を開発する。 	<ul style="list-style-type: none"> イソプロピルアルコール及び酢酸の脱水分離膜として長期使用した際に、大幅な強度劣化が生じない多孔質材料を開発する。 	<p><u>株式会社ノリタケカンパニーリミテド</u></p> <ul style="list-style-type: none"> 製膜条件下で大幅な強度劣化が生じず、IPA および酢酸の脱水分離膜として長期(1000hr)使用した際に大幅な強度劣化の生じない基材を開発した。 製膜試験、評価結果を受けた基材特性の改良を実施し、基材作製技術を高度化した。 <p><u>名古屋工業大学</u></p> <p>a.多孔基材の熱機械的特性および耐熱衝撃性を評価する技術を確立した。</p> <p>b.多孔基材の製膜環境における耐化学特性評価技術を確立した。</p> <p>c.イソプロピルアルコールおよび酢酸の脱水分離環境での長期安定性の評価手法を確立した。</p>	<p><u>株式会社ノリタケカンパニーリミテド</u></p> <p>◎</p> <p><u>名古屋工業大学</u></p> <p>a.○</p> <p>b.○</p> <p>c.○</p>

【達成度の凡例】 ◎大幅達成、○達成、△一部未達、×未達

2.2.2. 多チャンネル型セラミックス多孔質基材の開発

【研究開発の具体的内容】 出典：基本計画（別紙）P16、18

膜を集積化した構造を持つ多チャンネル型大面積基材を作製するための押出成形、乾燥、焼成技術を開発する。安定した基材品質を維持する作製プロセスと評価技術を開発する。多チャンネル型基材においては内管被覆がしやすい（種結晶が付きやすい）内管表面の構造を具備する多チャンネル型基材を開発する。

中間目標（平成 23 年度末）

- ・多チャンネル型基材長さ 1 m（管状 外径 30 mm）当たり 0.2 m²の膜面積を実現する。
- ・上記基材の内管表面構造を制御する製造技術を開発する。

最終目標（平成 25 年度末）

- ・多チャンネル型基材長さ 1 m（管状 外径 30 mm）当たり 0.3 m²の膜面積を実現する。
- ・上記基材の内管表面構造を制御する製造技術を開発する。

【研究開発成果】

株式会社ノリタケカンパニーリミテド


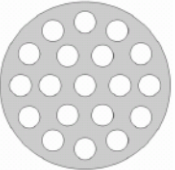
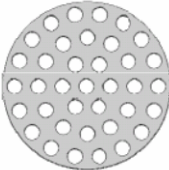
化学プラントで規則性ナノ多孔体精密分離膜（規則性ナノ多孔膜）を用いて IPA、酢酸等の脱水を行う際には、限られたプラント敷地内に脱水工程を集約しなければならないため、分離膜の性能のみならずモジュールとしてのコンパクトさも重要になってくる。単管形状の分離膜の場合、高度集積化を行うためには管径を小さくし、多くの本数を束ねてモジュール化することが効果的であるが、脆性材料であるセラミックス膜の場合、破損等の問題が生じる可能性がある。そのため、多数の内管構造を有する多チャンネル型構造は、単位体積あたりの膜面積を増加させられるのみならず、強度も向上させられるというメリットを有する。本開発においては、膜を集積化した構造を持つ多チャンネル型大面積基材の開発として、長さ 1 m（管径 30 mm）当たり 0.3 m²の膜面積を有する基材の開発および内管表面構造を制御する製造技術の開発を実施した。

(1) 形状および作製プロセスの最適化

具体的な多チャンネル型基材の構造を表 2.2.2-1 に示す。膜面積は長さ(L)1000 mm での膜面積であり、参考のために φ10 mm 単管の膜面積も示した。本開発においては、19 穴の内管により構成された 0.2 m²の膜面積を有する 19 穴多チャンネル型基材の作製技術の開発を中間目標とし、0.3 m²の膜面積を有する 37 穴多チャンネル型基材を最終目標とした。

多チャンネル型基材は従来の管型基材と比べて形状が複雑であるため、作製プロセスの改良が必要となる。開発要素としては、押出成形、乾燥、焼成、内管表面構造制御技術が挙げられる。本開発では、まず始めに開発項目③-2-2-(1)「セラミックス多孔質基材の開発」の開発において行った坯土の粘弾性評価を用いた適正化の手法を用いて、多チャンネル型基材に最適な坯土条件を探索した。

表 2.2.2-1 多チャンネル型多孔質セラミックス基材の構造

形状	φ 10mm × φ 7mm	φ 30mm φ 4mm × 19穴	φ 30mm φ 3mm × 37穴
断面図			
L1000mm 膜面積	0.03 m ²	0.2 m ²	0.3 m ²

多チャンネル型基材用坏土の特性評価は粘弾性評価装置にて実施した。まず、坏土の作製条件適正化に先立って、一連の坏土評価方法および解析方法の構築を行った。セラミックス多孔質基材の坏土に対して、センサー形状、測定ギャップ、ノーマルフォース等の測定条件を最適化することにより、粘弾性の高度評価が可能となった。セラミックス坏土の押出成形における理想的な坏土特性としては、応力を印加していない状態では成形体の形状が崩れない固体的挙動が強く、応力を印加した際は滑らかに流動する液体的挙動が強く現れることが求められる。つまり固体的挙動と液体的挙動のバランスが取れた坏土を開発することが重要であり、粘弾性測定装置を用いた坏土のレオロジー特性を測定することで、押出が難しい複雑形状の多チャンネル型基材の坏土開発に活用した。

多チャンネル型基材押出用坏土の条件適正化は、中間目標である 19 穴多チャンネル型基材に対して行った。ここで、内管の表面構造も含めた中間目標段階での基材構造イメージを図 2.2.2-1 に示す。本プロジェクトでは、細孔径 150 nm と 700 nm の対称基材（NS-1 基材、NS-2 基材）および表面層細孔径 150 nm の非対称基材（NA-1 基材）を製膜用サンプルとして参画研究機関に提供している。そのため、NS-1、NS-2 および NA-1 基材におけるゼオライト製膜に関する多くのデータが得られており、多チャンネル型基材の製膜にもそのデータが応用可能である。そこで、本開発では単管で得られたデータが多チャンネル型でも応用可能な様に、多チャンネル型内管に NS-1 および NS-2 同等の細孔構造を有する表面層を形成した。表面層を形成する基材の細孔構造については、中間目標の段階では細孔径を 3 μm 程度に制御した。これは、千代田化工建設株式会社が担当する開発項目③-2-3-(1)-1「膜分離解析モデル・シミュレーションの開発」において 19 穴多チャンネル型基材の場合、単位体積あたりの水透過量を単管よりも多くするためには、基材における透過抵抗を 1/20 程度に小さくする必要があることが判明したためである。そのため、基材部分における透過抵抗を低減するために、NS-1 基材の細孔径 150 nm よりも大きい 3 μm を基材細孔径の目標値とした。基材細孔径を 3 μm とした場合、基材の上層に形成する中間層の細孔径はその 1/10 程度にすることが適当であると当社既存のセラミックスフィルター開発から知見を得ている。そのため、基材の上層に直接 NS-1 同等の 150 nm の層を設けるのではなく、中間層として NS-2 同等の細孔径 700 nm の層を形成することとした。

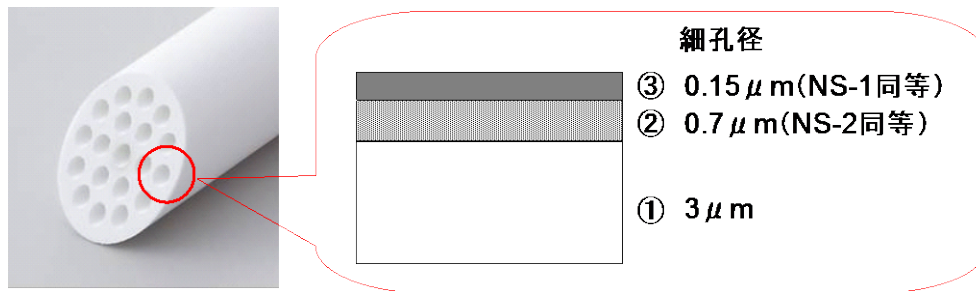


図 2.2.2-1 19 穴多チャンネル型多孔質セラミックス基材の内管構造

多チャンネル型基材押出成形用坯土は、単管型の場合と同様に高純度アルミナ粉末と水およびバインダーを混練し作製する。得られた坯土は押出成形機にて成形され、乾燥を得て焼成される。本開発において単管と同等の粘弾性挙動を示す多チャンネル型基材用坯土を押出成形し焼成したところ、基材内管表面に図 2.2.2-2 に示すようなフクレ（基材表面に発生する気泡上の凹凸）が観察された。基材内面に平滑な表面層をクラック、ピンホール等の欠陥無く形成するためには、基材の表面も平滑である必要がある。発生したフクレの原因は押出用坯土の流動性にあるのではないかと推察し、坯土の粘弾性評価を行いつつ坯土調合を調整した。調合条件 1～5 の坯土のせん断速度と粘度の関係を図 2.2.2-3 に示す。条件 1→5 の順に流動性が向上していることがわかる。各坯土を用いて押出成形・焼成した基材内管表面の光学顕微鏡観察像を図 2.2.2-4 に示す。坯土の流動性の向上に伴い内管表面のフクレが減少し、条件 5 の坯土を用いた時に平滑な内管表面が得られることが判明した。坯土の粘弾性評価を多チャンネル型基材作製のプロセスに組み込むことで効率的な開発が可能となった。

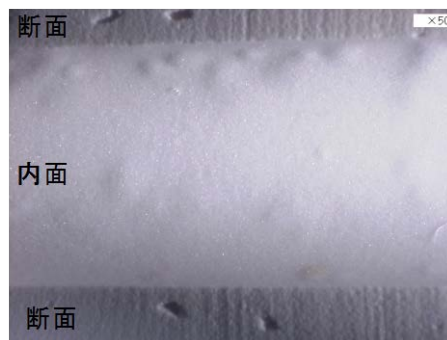


図 2.2.2-2 19 穴多チャンネル型多孔質アルミナ基材の内管表面光学顕微鏡観察像

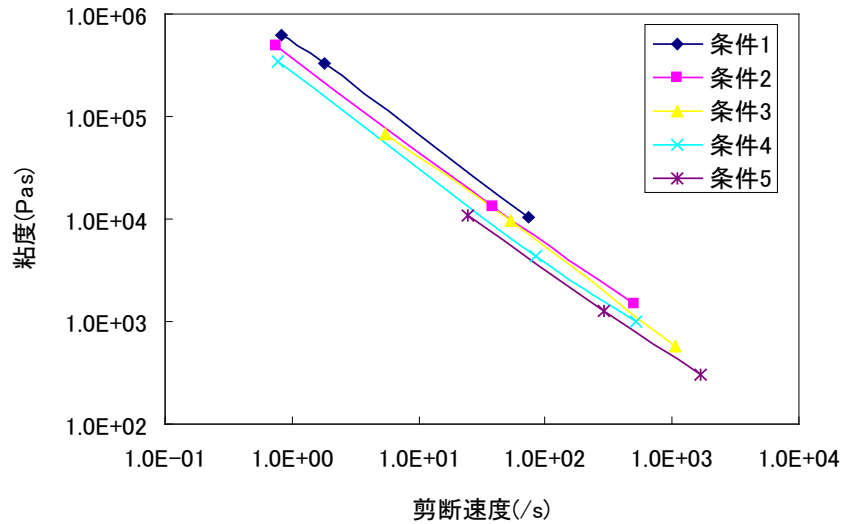


図 2.2.2-3 坏土のせん断速度と粘度の関係

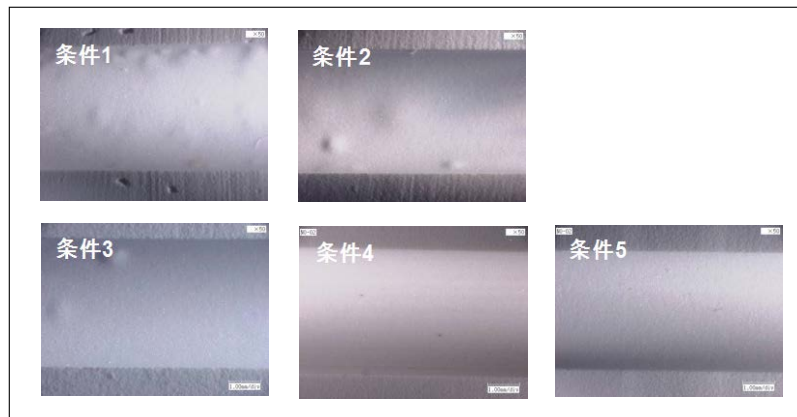


図 2.2.2-4 各坏土条件で作製した 19 穴多チャンネル型多孔質アルミナ基材内管表面

(2) 19穴マルチ基材の作製および内管表面構造の制御

膜を集積化した構造を持つ多チャンネル型大面積基材の開発として、長さ1m(管状 外径30 mm) 当たり0.2 m²の膜面積を有する19穴多チャンネル型基材の開発、および内管表面構造を制御する製造技術の開発を実施した。基材は粘弾性評価装置を用いて見出した最適な坏土により作製した。19穴多チャンネル型基材の細孔径は3μmであり、多チャンネル型基材内面には単管基材(NS-1、NS-2) 同等の細孔を有する表面層を形成する必要がある。焼成後にNS-1、NS-2同等の細孔径が得られるアルミナ原料を選定してスラリー化すると共に、コーティング、乾燥、焼成の各条件の適正化を行い、表面層の作製(非対称化)を行った。作製した19穴非対称多チャンネル型基材の内管表面および断面SEM像を図2.2.2-5に、物性を表2.2.2-2に示す。多チャンネル型基材の内面にクラック・ピンホール等の欠陥が無い100μm程のNS-2同等の表面層を形成することに成功した。また、基材表面にNS-2同等の中間層を形成し、さらにNS-1同等の表面層を多層化することで、クラック・ピンホール等の欠陥が無い70μm程のNS-1同等の表面層を形成することに成功した。

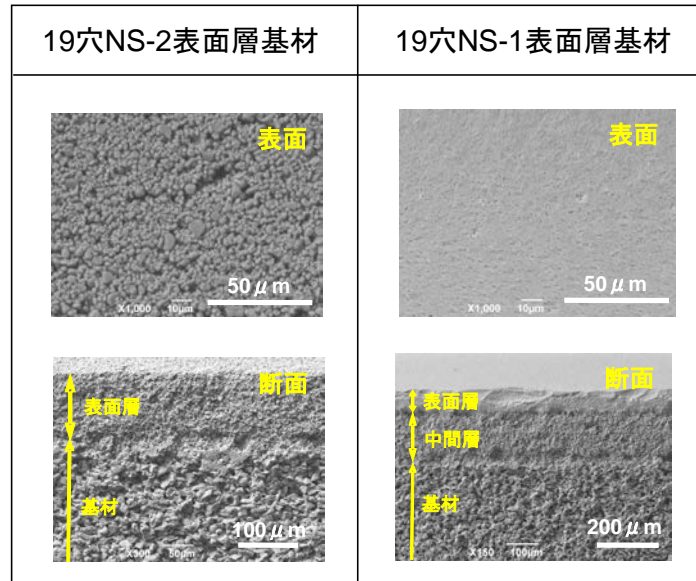


図2.2.2-5 19穴非対称多チャンネル型基材の内管表面および断面SEM像

表2.2.2-2 19穴非対称多チャンネル型基材の物性

		19穴NS-2表面層基材	19穴NS-1表面層基材
外径 [mm]		29	29
内管径 [mm]		3.7	3.5
基材	細孔径 [μm]	3.5	3.5
	気孔率 [%]	39	39
中間層	細孔径 [μm]	—	0.8
	気孔率 [%]	—	39
表面層	細孔径 [μm]	0.8	0.15
	気孔率 [%]	39	38
N_2 透過率 [$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$]		2×10^{-6}	9×10^{-6}
構造図		<p>(細孔径) ② 0.7 μm(表面層) ① 3 μm(基材)</p>	<p>(細孔径) ③ 0.15 μm(表面層) ② 0.7 μm(中間層) ① 3 μm(基材)</p>

(3) 37穴マルチ基材の作製および内管表面構造の制御

膜を集積化した構造を持つ多チャンネル型大面積基材の開発として、長さ1m(管状 外径30 mm) 当たり 0.3 m^2 の膜面積を有する37穴多チャンネル型基材の開発、および内管表面構造を制御する製造技術の開発を実施した。19穴では基材細孔径を $3 \mu\text{m}$ としたが、ガス透過性を向上させるため、細孔径が $10 \mu\text{m}$ となるように基材アルミナ原料を選定した。基材作製においては19穴基材と同様に、粘弾性評価装置を用いて最適な坏土調合条件を見出し、作製を行った。基材作製後はNS-1、NS-2同等の細孔径が得られるアルミナ原料を選定してスラリー化し、コーティング、乾燥、焼成の各条件の適正化を行い、表面層の作製(非対称化)を行った。作製した37穴非対称多チャンネル型基材

の内管表面および断面SEM像を図2.2.2-6に、物性を表2.2.2-3に示す。多チャンネル型基材の内面にクラック・ピンホール等の欠陥が無い50 μm 程のNS-2同等の表面層を形成することに成功した。また、基材表面にNS-2同等の中間層を形成し、さらにNS-1同等の表面層を多層化することで、クラック・ピンホール等の欠陥が無い20 μm 程のNS-1同等の表面層を形成することに成功した。基材細孔径を19穴基材よりも大きくすることで、非対称化した37穴基材の N_2 透過率は大きく増大していた。ガス透過性、膜面積ともに優れ、ゼオライト膜の製膜に適した表面細孔を持つ多チャンネル型基材を作製することができた。

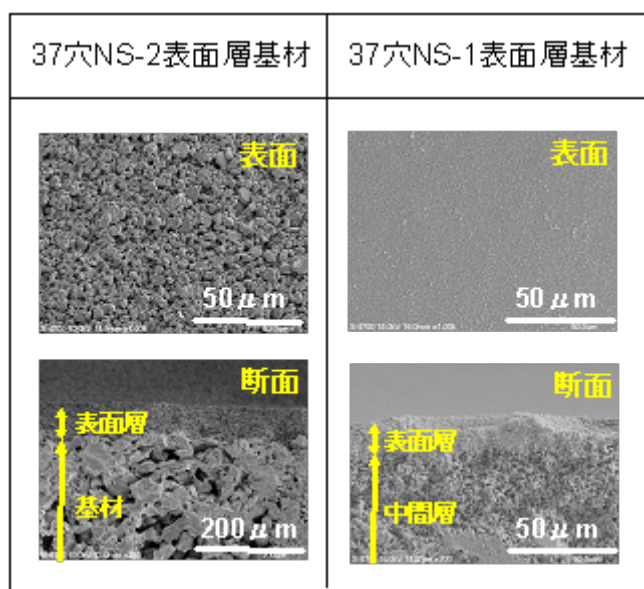


図2.2.2-6 37穴非対称多チャンネル型基材の内管表面および断面SEM像

表2.2.2-3 37穴非対称多チャンネル型基材の物性

		37穴NS-2表面層基材	37穴NS-1表面層基材
外径 [mm]		31	31
内管径 [mm]		2.8	2.7
基材	細孔径 [μm]	9.7	9.7
	気孔率 [%]	42	42
中間層	細孔径 [μm]	—	0.9
	気孔率 [%]	—	39
表面層	細孔径 [μm]	0.9	0.18
	気孔率 [%]	39	40
N_2 透過率 [$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$]		6×10^{-5}	3×10^{-5}
構造図			

(4) 多チャンネル型多孔質アルミナ基材の機械強度評価

作製した多チャンネル型多孔質アルミナ基材の機械強度評価については、名古屋工業大学と連携して評価を行った。評価内容および評価結果は名古屋工業大学の報告に記載されている。名古屋工業大学での評価の結果、多チャンネル型基材は単管と比較して限界応力が大きく、高い耐疲労特性を持ち、実使用上も対応可能な強度を有していることが確認された。

名古屋工業大学

多チャンネル型基材では、従来の単管基材と比較して単位容積あたりの膜面積を効率良く増加させることが可能となり、将来の分離膜モジュールの実用化において極めて重要な開発技術となる。ただし、形状が複雑になることから、破壊の形態、応力分布状態および耐荷重性を正確に評価し理解するには計算解析の手法を併用するなど、単管基材の評価とは大きく異なる手法が必要となる。ここでは、このような研究背景を基に、有限要素法解析を併用した多チャンネル型基材の圧壊試験・圧縮試験による耐荷重の評価法の確立を目指した。また、長期耐久性評価としては疲労破壊現象に着目した多孔質基材の評価を行った。

(4)-1 多チャンネル型基材の破壊試験

多チャンネル型基材の実用化に不可欠である破壊強度について、有限要素法解析(以下 FEM 解析)を併用した評価手法の確立を行った。試験片はノリタケにおいて開発された多チャンネル型多孔質基材を使用した。全体が同じ多孔体で構成されており穴数の異なる対称タイプ 2 種類(基材 1 : d313 多孔体,穴数 : 19,穴径 3.5mm,基材 2 : d970 多孔体,穴数 : 37,穴径 3.0mm)と基材 2 の孔内面に微細気孔多孔体層を付加した非対称タイプ(基材 3)について評価を行った。基材外径はいずれも 30mm である。実際の破壊試験は長尺基材を一定厚さにスライスしたものを外周部上下から荷重を負荷することで、いわゆる円環圧壊試験を模擬した試験を行った。厚さを変化させた予備試験の結果より、試験片の厚さを 5 mm とすることでばらつきが小さく信頼性の高い強度評価が可能であることがわかった。図 2.2.2-7 に圧壊試験の結果および試験後の試験片の写真を示した。いずれの基材においても貫通孔の配列の影響により、荷重を印加する角度を変化させることで破壊進展の状況および耐荷重値が変化した。また、対称基材 1 および 2 の比較では、基材 2 の穴数が増加しているにもかかわらず、ほとんど破壊荷重値に差異は見られなかった。FEM 解析の結果、基材 2 の穴径が基材 1 に比べて小さくなっていることで耐荷重性能が維持されていることがわかった。非対称の基材 3 においては、基材 2 と比較して全体的な耐荷重値の上昇および異なる角度依存性が見られた。図 2.2.2-8 の FEM 解析結果に示すように、基材 3 では孔内面に付加された多孔質層により孔内径が 2.6~2.8mm に減少しており、いずれの荷重負荷角度においても発生する最大応力値が低下したことで耐荷重値が上昇したことがわかった。さらに、印加角度 0°および 30°においては、最大応力値の発生箇所が高い強度を持つ微細多孔質層が存在する孔内面となっていることが、これらの角度において耐荷重値が

上昇した原因であるとわかった。以上のように実際の多チャンネル型基材においても、耐荷重値に方向依存性や穴径の影響があることが考えられ、基材の耐荷重設計に FEM 解析手法の併用が有効であることが示唆された。

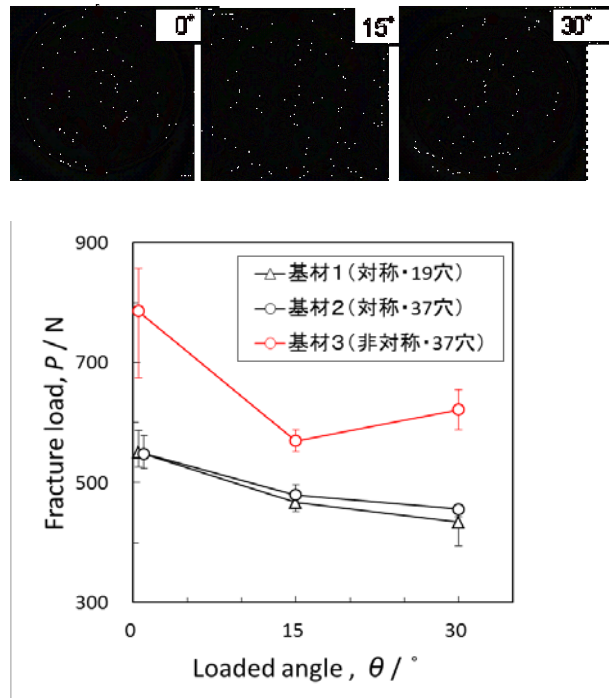


図 2.2.2-7 多チャンネル型基材の圧壊試験結果 (上：19 穴試験片破壊後、赤丸：荷重点)

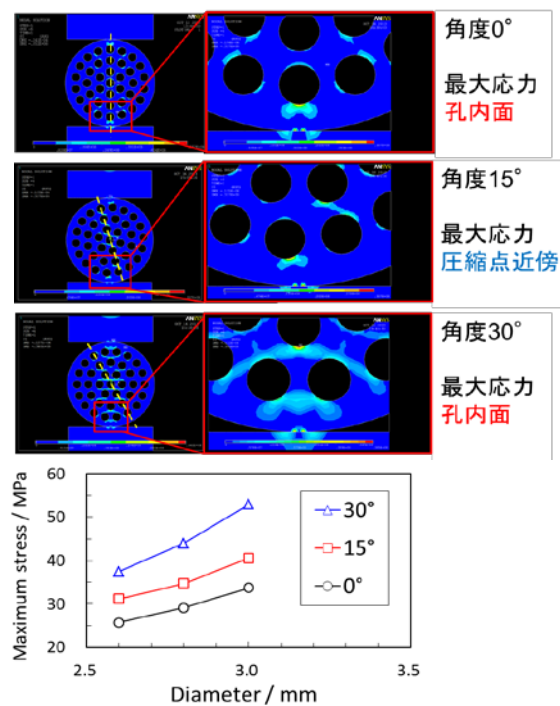


図 2.2.2-8 多チャンネル型基材の応力解析結果の一例

(上：角度変化にともなう応力分布の相違、 下：孔内径と最大応用力の関係)

(4)-2 長尺多チャンネル型基材の圧縮試験

多チャンネル型基材において、実際に使用される形状である長尺管状での強度と変形性能について圧縮試験により評価を行った。図 2.2.2-9 に示すように、材料試験機に長尺基材（d970 多孔体、外径 30mm、長さ 1m）をセットして上下方向より荷重を負荷して破壊させた。応力-ひずみ曲線（赤線）に示すように、基材は荷重に対してほぼ線形的に変形していき、非線形的な変形をすること無く即時破壊することがわかった。破壊時の応力は 85.7MPa で最終変形量は 0.257%（2.57mm）、見かけの弾性率は 33GPa であった。破壊時の応力は d970 多孔体の圧縮強度の約 100MPa にほぼ近い値となった。以上のように 1m 程度の長尺基材であっても正確な強度試験評価が可能であることがわかった。

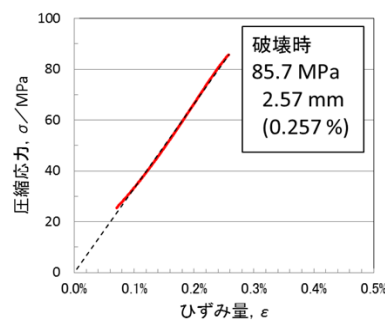


図 2.2.2-9 長尺基材の圧縮試験

(上：基材のセッティング例、 下：応力-ひずみ曲線)

(4)-3 多孔質基材の疲労特性評価

多孔質基材の長期安定性に関する評価手法の構築およびその評価を目的として疲労破壊試験を行った。疲労破壊とは、材料に対して長時間一定もしくは繰り返し負荷することで破壊強度より低い応力であっても破壊に至る現象であり、疲労破壊を評価することで、機械的振動応力や長期間負荷されつづける応力に対する多孔質基材の破壊抵抗性が明らかとなる。試験片には破壊強度等の機械的特性評価を行った気孔径 d017-P45、d070-P45およびd970の多孔基材を使用した。疲労試験は、2.5×4×40 mm試験

片に4点曲げ形式で負荷された応力 σ の水準を破壊強度値に対して67%~94%の範囲で段階的に変化させ、試験片が破壊するまでの時間 t_c （疲労寿命）を計測した。打ち切り時間 5×10^5 秒（約6日間）まで破壊しなかったものは、その応力水準では疲労破壊を起こさないものとみなした。図2.2.2-10に示したように各応力水準に対する疲労寿命の中央値の変化を表す疲労パラメータ n （小さいほど疲労破壊を起こしやすい）および疲労限応力値（この応力以下では疲労破壊を起こさない）を求めることにより、各多孔質基材の疲労特性について評価を行った。静疲労試験では一定の応力を負荷し、繰り返し疲労試験は、周波数20Hzの正弦波形応力を応力比（最小応力値/最大応力値）が0.1となるように負荷した。疲労試験を行った結果、静疲労試験においては図2.2.2-11に示したd017の測定例に示すように、同じ応力水準で行った試験において、ほとんどが応力負荷直後に破壊した（左矢印：数字は本数）、もしくは打ち切り時間に達しても破壊しなかった試験片（右矢印：同）となり、疲労寿命の時間依存性は見られなかった。このように同じ応力水準での破壊の有無は単に破壊強度のばらつきに起因していると考えられ、これらの多孔質基材では静疲労効果による破壊は起こっていないことがわかった。その一方で、図2.2.2-12に示したように、繰り返し疲労試験においてはすべての多孔質基材で負荷応力水準が増大するにつれ疲労寿命が短くなる現象が観察され、繰り返し疲労による破壊が生じていることがわかった。繰り返し疲労パラメータ n および疲労限応力値はd017-P45では $n=46.6$ 、26MPa（破壊強度比67%）、d070-P45では $n=62.5$ 、34MPa（同79%）、d970では $n=60.1$ 、42MPa（同79%）となった。以上の結果よりd070-P45およびd970はd017-P45よりも繰り返し疲労に対して高い耐性を持つことがわかった。多孔質セラミックスの疲労破壊のメカニズムには、粒子界面の非晶質相における応力腐食割れに起因するものと、粒子界面が摩滅して粒子が脱落することによって引き起こされる応力集中による破壊がある。前者は静疲労、繰り返し疲労の両者いずれも生じるメカニズムであるが、後者は繰り返し疲労のみとなる。本多孔体では粒界非晶質相がほとんど存在しないため、応力腐食割れは生じにくいものと考えられ、粒子脱落による応力集中により破壊に至ったため繰り返し疲労破壊のみが観察されたものと考えられる。走査型電子顕微鏡による微構造観察結果より、d070多孔基材はd017よりも粒子間の結合部（ネック部）が大きいことがわかっている。このことからd070はd017に比べて繰り返し応力による粒子界面の摩滅および脱落が起こりにくいものと考えられる。また、d970は気孔径に比べて粒径が大きいいため、たとえ粒子界面の摩滅が起こっても粒子の移動できる空隙が狭く脱落は起こりにくいことが考えられる。以上のことからd070およびd970多孔基材は高い耐疲労特性を有しているものと考えられる。

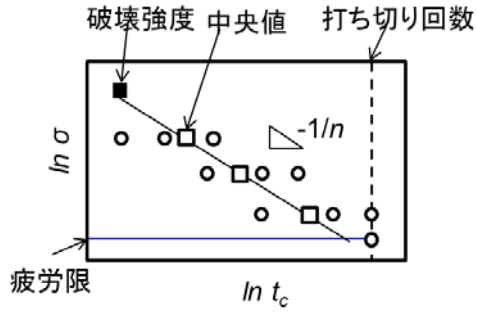


図 2.2.2-10 疲労評価 S-N プロット図の例

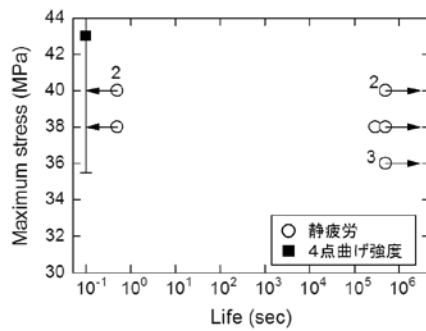


図 2.2.2-11 静疲労試験の S-N プロット

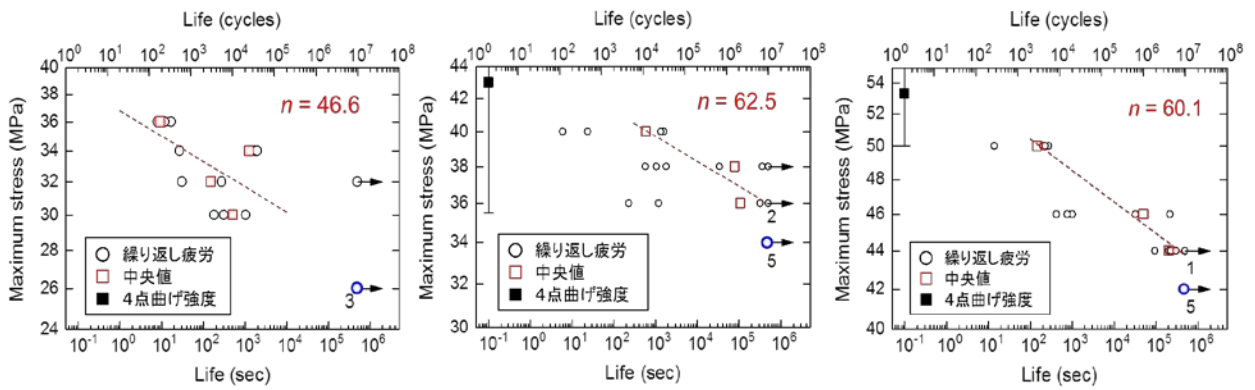


図 2.2.2-12 繰り返し疲労試験の S-N プロット(左)d017-P45(中)d070-P45(右)d970

【成果の意義】

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

分離膜用の多チャンネル型基材において重要な特性である表面特性を制御可能な作製プロセスを確立し、分離膜のコンパクト化に貢献できる技術を開発した。

名古屋工業大学

有限要素法による解析法を確立したことで、複雑形状を持つ多チャンネル基材の評価が可能となった。解析法を応用することで、最適な基材形状のシミュレーションが可能となる。

【知的財産権の取得】

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

なし

名古屋工業大学

なし

【成果の普及】

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

平成 22 年から平成 25 年にかけて国際学会での成果報告を 6 件行った。平成 25 年の日本膜学会第 35 年会では得られた成果に関する講演を行った。

名古屋工業大学

得られた研究結果および知見をもとにノリタケと連名で国内外の学会にて研究発表を行った。

【目標の達成状況】

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

- ・ 坏土の粘弾性評価による多チャンネル型基材作製方法を導入し、長さ1mあたり0.2m²および0.3m²の膜面積を有する基材を開発した。
- ・ 内管表面構造の制御方法を確立し、製膜に適した単管同等の表面を実現可能にした。

名古屋工業大学

- ・ 有限要素法を併用することにより、複雑形状を持つ多チャンネル基材の強度特性を評価する技術を確立した。
- ・ 繰り返し疲労試験による長期安定性の評価手法を確立した。

中間目標 (平成 23 年度末)	最終目標 (平成 25 年度末)	研究開発成果	達成度
<p>③-2-2-2 多チャンネル型セラミックス多孔質基材の開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・内管表面構造を制御する製造技術を開発する。 ・多チャンネル型基材長さ 1 m(管状 外径 30 mm) 当たり 0.2 m² の膜面積を実現する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・種結晶が均一に付着しやすい内管表面構造を有する多チャンネル型基材の製造技術を開発する。 ・多チャンネル型基材長さ 1 m(管状 外径 30 mm) 当たり 0.3 m² の膜面積を実現する。 	<p>株式会社ノリタケカンパニーリミテド</p> <ul style="list-style-type: none"> ・坯土の粘弾性評価による多チャンネル型基材作製方法を導入し、長さ 1 m 当たり 0.2 m² および 0.3 m² の膜面積を有する基材を開発した。 ・ゼオライト膜製膜に好適な内管表面を実現した。 <p>名古屋工業大学</p> <p>a.有限要素法を併用することにより、複雑形状を持つ多チャンネル基材の強度特性を評価する技術を確立した。</p> <p>b.繰り返し疲労試験による長期安定性の評価手法を確立した。</p>	<p>株式会社ノリタケカンパニーリミテド</p> <p>◎</p> <p>名古屋工業大学</p> <p>a.○</p> <p>b.○</p>

【達成度の凡例】 ◎大幅達成、○達成、△一部未達、×未達

2.3. モジュール化技術の開発

2.3.1. 管状基材を用いたモジュール化技術

【研究開発の具体的内容】 出典：基本計画（別紙）P16、18

- a. 研究開発項目③-2-1、③-2-2 で開発された分離膜部材を用い、接合部の熱的・化学的・物理的安定性を保持しつつ管状基材を複数本束ねたマルチエレメントの格納形状を決定し、その有効利用率を最大にする格納容器設計をする。

中間目標（平成 23 年度末）

マルチエレメントモジュールを想定し、モジュール化した際に、研究開発項目③-2-1、③-2-2 で開発する分離膜性能（透過度、分離係数）を最大限に引き出すためのマルチエレメント格納容器の設計をし、その構造実現に必要な要素技術を見極める。

最終目標（平成 25 年度末）

研究開発項目③-2-1 で開発する分離膜特性（透過度、分離係数）の 60 % 以上を有するモジュール製造のための基盤技術を確立する。

【研究開発成果】

早稲田大学

本研究開発項目では、開発される膜の解析や設計を行っていくための数学モデルを導出し、膜分離プロセス設計の最適化や膜分離モジュール化技術の最適設計支援を行うための膜分離シミュレーターを開発した。

まず第 1 に単一管状膜の 1 次元シミュレーターの数学モデルを作成し、2 重管型の多管式膜分離シミュレーターを完成した。また、完成したシミュレーターは、膜と蒸留を組み合わせたプロセスシミュレーションにも利用可能である。

図 2.3.1-1 に単一膜管のモデル図を示す。原料を環状部に供給し、同心円状に設置した膜管を通して透過させるような 2 重管構造とする。モデルの導出にあたり、定常状態を仮定する。

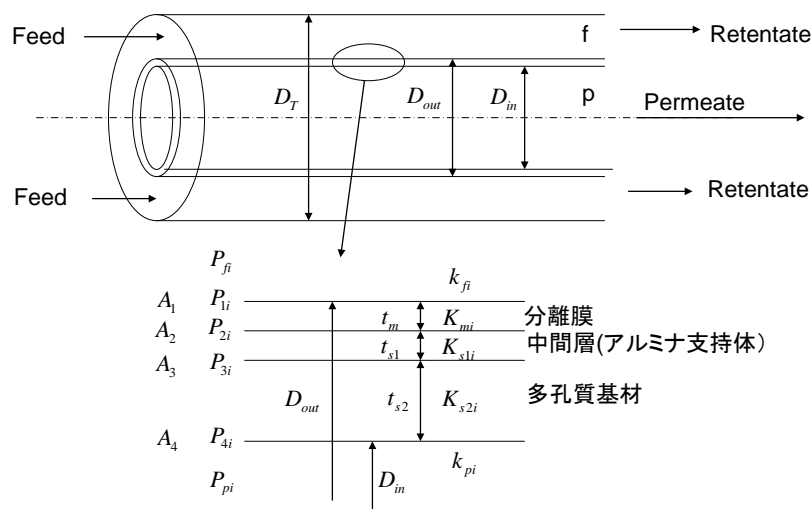


図 2.3.1-1 単一膜管のモデル図

ここで、

P : 圧力 (分圧)、 D_T : 外管の内径、 D_{out} : 膜管の外径、 D_{in} : 膜管の内径、
 L : 膜管長さ、 t_m : 分離膜の厚み、 t_{s1} : 中間層(アルミナ支持体)の厚み、
 t_{s2} : 多孔質基材の厚み、 A_1 : 分離膜と原料側の境界面の面積、
 A_2 : 分離膜と中間層の境界面の面積、
 A_3 : 中間層と多孔質基材層の境界面の面積、
 A_4 : 多孔質基材層と透過側の境界面の面積、
 K_m : 分離膜中の透過度、 K_{s1} : 中間層(アルミナ支持体)中の透過度、
 K_{s2} : 多孔質基材中の透過度、
 k_f : 原料側の境膜物質移動係数、 k_p : 透過側の境膜物質移動係数

添字 :

i : 成分 i 、 f : 原料側、 p : 透過側
1 : 分離膜と原料側の境界面 (分離膜外表面)
2 : 分離膜と中間層の境界面
3 : 中間層と多孔質基材層の境界面
4 : 多孔質基材層と透過側の境界面

蒸気透過膜による分離とする時、分離膜外表面における透過流束は、式 2.3.1-(1)で表される。

$$F_i = K_i A_1 (P_{fi} - P_{pi}) \quad \text{式 2.3.1-(1)}$$

F_i は i 成分の透過量、 K_i は外表面積基準の総括透過度、 A_1 は膜管の外表面積である。
定常状態では、各部の透過量は等しいので、

$$F_i = k_{fi} A_1 (P_{fi} - P_{pi}) \quad \text{式 2.3.1-(2)}$$

$$= K_{mi} A_1 (P_{1i} - P_{2i}) \quad \text{式 2.3.1-(3)}$$

$$= K_{s1i} A_2 (P_{2i} - P_{3i}) \quad \text{式 2.3.1-(4)}$$

$$= K_{s2i} A_3 (P_{3i} - P_{4i}) \quad \text{式 2.3.1-(5)}$$

$$= k_{pi} A_4 (P_{4i} - P_{pi}) \quad \text{式 2.3.1-(6)}$$

が成り立つ。式 2.3.1-(1)より、

$$\frac{F_i}{K_i A_1} = (P_{fi} - P_{pi}) \quad \text{式 2.3.1-(7)}$$

同様に、式 2.3.1-(2)～式 2.3.1-(6)より、

$$\frac{F_i}{k_{fi}A_1} = (P_{fi} - P_{li}) \quad \text{式 2.3.1-(8)}$$

$$\frac{F_i}{K_{mi}A_1} = (P_{li} - P_{2i}) \quad \text{式 2.3.1-(9)}$$

$$\frac{F_i}{K_{sli}A_2} = (P_{2i} - P_{3i}) \quad \text{式 2.3.1-(10)}$$

$$\frac{F_i}{K_{s2i}A_3} = (P_{3i} - P_{4i}) \quad \text{式 2.3.1-(11)}$$

$$\frac{F_i}{k_{pi}A_4} = (P_{4i} - P_{pi}) \quad \text{式 2.3.1-(12)}$$

式 2.3.1-(8)～式 2.3.1-(12)より、

$$F_i \left(\frac{1}{k_{fi}A_1} + \frac{1}{K_{mi}A_1} + \frac{1}{K_{sli}A_2} + \frac{1}{K_{s2i}A_3} + \frac{1}{k_{pi}A_4} \right) = (P_{fi} - P_{pi}) \quad \text{式 2.3.1-(13)}$$

従って、

$$F_i = \left[\frac{1}{\frac{1}{k_{fi}} + \frac{1}{K_{mi}} + \frac{1}{K_{sli} \left(\frac{A_2}{A_1} \right)} + \frac{1}{K_{s2i} \left(\frac{A_3}{A_1} \right)} + \frac{1}{k_{pi} \left(\frac{A_4}{A_1} \right)}} \right] A_1 (P_{fi} - P_{pi}) \quad \text{式 2.3.1-(14)}$$

J_i を膜外表面積基準の透過流束と定義すると、

$$J_i = \frac{F_i}{A_1} = K_i (P_{fi} - P_{pi}) \quad \text{式 2.3.1-(15)}$$

となる。また、式 2.3.1-(1)と式 2.3.1-(14)より、

$$\frac{1}{K_i} = \frac{1}{k_{fi}} + \frac{1}{K_{mi}} + \frac{1}{K_{sli} \left(\frac{A_2}{A_1} \right)} + \frac{1}{K_{s2i} \left(\frac{A_3}{A_1} \right)} + \frac{1}{k_{pi} \left(\frac{A_4}{A_1} \right)} \quad \text{式 2.3.1-(16)}$$

となる。 $t_m, t_{s1} \ll t_{s2}$ より、 $A_1=A_2=A_3$ と近似できるので、

$$\frac{1}{K_i} = \frac{1}{k_{fi}} + \frac{1}{K_{mi}} + \frac{1}{K_{sli}} + \frac{1}{K_{s2i}} + \frac{1}{k_{pi} \left(\frac{A_4}{A_1} \right)} \quad \text{式 2.3.1-(17)}$$

また、

$$A_1 = \pi D_{out} L \quad \text{式 2.3.1-(18)}$$

$$A_4 = \pi D_{in} L \quad \text{式 2.3.1-(19)}$$

式 2.3.1-(18)、式 2.3.1-(19)を式 2.3.1-(17)に代入すると、

$$\frac{1}{K_i} = \frac{1}{k_{fi}} + \frac{1}{K_{mi}} + \frac{1}{K_{sli}} + \frac{1}{K_{s2i}} + \frac{1}{k_{pi} \left(\frac{D_{in}}{D_{out}} \right)} \quad \text{式 2.3.1-(20)}$$

以上、単一膜管の透過流束モデルの基礎式をまとめると、

$$\text{膜の透過流束式：} \quad J_i = \frac{F_i}{A_1} = K_i (P_{fi} - P_{pi}) \quad \text{式 2.3.1-(21)}$$

$$\text{総括透過度の式：} \quad \frac{1}{K_i} = \frac{1}{k_{fi}} + \frac{1}{K_{mi}} + \frac{1}{K_{sli}} + \frac{1}{K_{s2i}} + \frac{1}{k_{pi} \left(\frac{D_{in}}{D_{out}} \right)} \quad \text{式 2.3.1-(22)}$$

膜の性能を最大限活かすためには、膜自体が持つ透過抵抗が総括透過速度の律速過程となるように、膜の操作条件や設計を行う必要があるが、特に、原料供給側（つまり環状部）の物質移動速度は、膜の設計を行うために重要と考えられる。このため、原料供給側と透過側の物質移動係数 k_f, k_p に対し、配管内の物質移動に関する Gilliland らの実験式を用いたモデル化を行うこととする。Gilliland らの実験式は、式 2.3.1-(23)される。

$$Sh = 0.023 \cdot Re^{0.83} \cdot Sc^{0.44} \quad \text{式 2.3.1-(23)}$$

式 2.3.1-(23)具体的には、

$$\frac{k_g RTD_e}{D_{mol}} = 0.023 \cdot \left(\frac{D_e \cdot \rho \cdot U}{\mu} \right)^{0.83} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho \cdot D_{mol}} \right)^{0.44} \times 1000 \quad \text{式 2.3.1-(24)}$$

となる。

ここで、 D_e は、相当直径で、

$$\text{透過側：} \quad D_e = D_{in} \quad \text{式 2.3.1-(25)}$$

$$\text{原料側（環状側）：} \quad D_e = D_T - D_{out} \quad \text{式 2.3.1-(26)}$$

である。また、

k_g :	境膜物質移動係数	(mol/m ² sPa)
D_{mol} :	分子拡散係数	(m ² /s)
ρ :	密度	(kg/m ³)
μ :	粘度	(Pa.s)
U :	流速	(m/s)

R : 気体定数 ($=8.31447 \times 10^3 \text{ (Pa} \cdot \text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{K)}$)

膜の透過度 (K_m, K_{m1}, K_{s2}) のモデルを示す。

$$K_{mi} = \frac{\bar{P}_{mi}}{t_m} \quad \text{式 2.3.1-(27)}$$

$$K_{s1i} = \frac{\bar{P}_{s1i}}{t_{s1}} \quad \text{式 2.3.1-(28)}$$

$$K_{s2i} = \frac{\bar{P}_{s2i}}{t_{s2}} \quad \text{式 2.3.1-(29)}$$

ここで、 P_m や P_s は透過係数を示す。透過係数は、温度や組成の関数となることが予想されるが、モデル化は、膜の研究開発と並行して進める。

図 2.3.1-2 に、単一膜管の一次元並流操作モデル図を示す。モデル導出にあたり、定常、Piston flow、等温を仮定する。

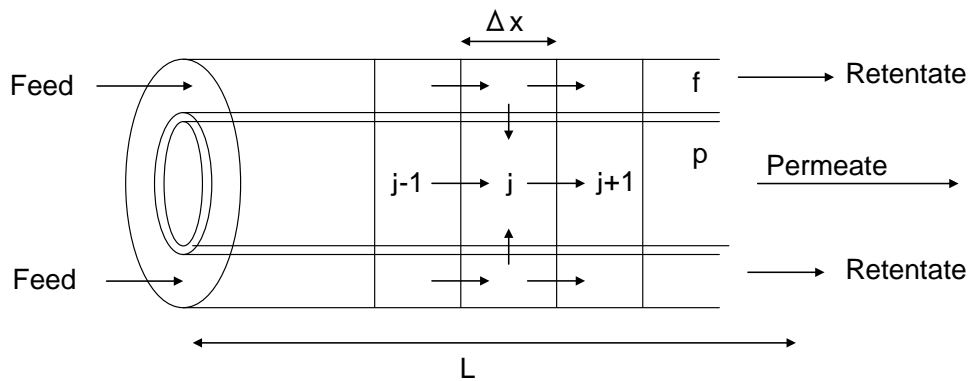


図 2.3.1-2 単一膜管の一次元並流操作モデル図

等温を仮定するため、エネルギー方程式は無視する。原料側と透過側のそれぞれに対して、物質収支式と圧力損失式を考慮する。

○物質収支式 (成分 i は、省略)

$$\text{原料側} : F_{f,j} - F_{f,j+1} = \Delta F_j \quad \text{式 2.3.1-(30)}$$

$$\text{透過側} : F_{p,j} - F_{p,j+1} = -\Delta F \quad \text{式 2.3.1-(31)}$$

$$\text{透過速度式} : \Delta F_j = K_{j-1} (P_{f,j-1} - P_{p,j-1}) A_{1j} \quad \text{式 2.3.1-(32)}$$

$$A_{1j} = \pi D_{out} \Delta x \quad \text{式 2.3.1-(33)}$$

○圧力損失式：

$$\text{原料側: } P_{f,j} - P_{f,j+1} = \Delta P_{f,friction,j} \quad \text{式 2.3.1-(34)}$$

$$\text{透過側: } P_{p,j} - P_{p,j+1} = \Delta P_{p,friction,j} \quad \text{式 2.3.1-(35)}$$

圧力損失には、単相流（ガス）の摩擦損失式を用いる。

次に、2重管型の多管式膜分離シミュレーターを、単一膜管の1次元シミュレーターを多管化することにより作成した。以下に、膜分離シミュレーターの概要を記す。

- (1) 2重管型の各膜管は、上記に記した単一膜管の1次元シミュレーターの数学モデルをベースとする。
- (2) イソプロピルアルコール（IPA）と水の2成分とする（3成分以上への拡張は容易に可能）。
- (3) 開発プロジェクトのメンバーが利用できるようにするため、多くのパーソナルコンピュータに標準でインストールされているMicrosoft社のEXCELを用いて開発した。また、開発した膜分離シミュレーターは、商用の汎用プロセスシミュレーター（例えば、インベンスプロセスシステムズ社製Pro/II）にも組み込み可能なものとし、蒸留と膜を組み合わせたHybridプロセスのシミュレーション検討を可能とする。

本プロジェクトで開発される膜管長は最大1mである。従って、原料を脱水して高純度に濃縮するためには、多数の膜管をシリーズ（直列）に接続し、膜管長を大きくする必要がある。この場合、透過側もシリーズに接続すると、膜管内での圧力損失が大きくなり、透過側を十分な減圧条件（例えば0.01 bara）にすることが困難になる。これより、膜管は、図2.3.1-3に示すように、原料側はシリーズに接続し、透過側はパラレル（並列）に接続するようなフローとする。

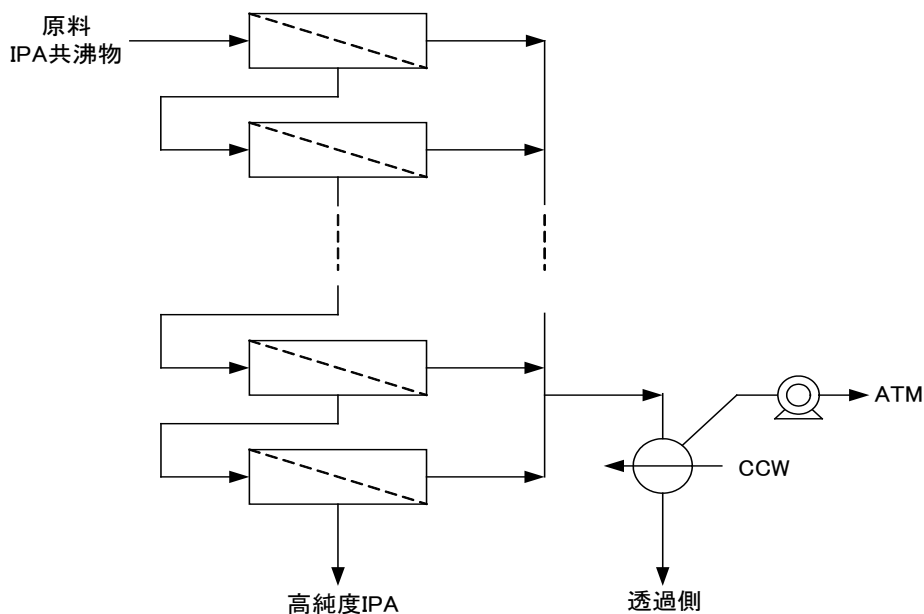


図 2.3.1-3 膜分離装置内のフロー案

(4) シミュレーターは、計算条件入力シート、シミュレーション出力サマリーシート、計算結果の詳細シート、VBA（Visual Basic for Applications）によるプログラムの4つの部分からなるシンプルな構造とした。

支持体の透過性能は、非対称構造を考慮し、中間層（緻密層）と強度部材としての支持体部分の2つの透過係数を与えるようにした。中間層と支持体部分の厚みも入力する必要がある。中間層の厚みをゼロと入力すると中間層の抵抗は考慮されない。図 2.3.1-4 に表示されている支持体の透過係数は、ノリタケから提供された窒素を用いた透過実験の結果を基にしたものである。表 2.3.1-1 に、窒素の実験で求められた支持体の透過係数を示す。

表 2.3.1-1 窒素の実験で求められた支持体の透過係数

基材名称		対称基材		非対称基材
		NS-1	NS-2	NA-1
基材	細孔径	150nm	700nm	700nm
	空隙率	35-40%	45-50%	45-50%
中間層	細孔径	-	-	150nm
	空隙率	-	-	35-40%
	厚み	-	-	40-60 μ m
透過係数 [mol/msPa]		1.75E-09	2.98E-08	1.58E-08

流体の粘度や拡散係数は、原料側と透過側の圧力損失や境膜での物質移動係数を計算するために用いられるが、一般的に推算精度はあまり高くないため、実験データを用いてモデルパラメータのチューニングを行う必要がある。また、膜のパーミアンスの温度や濃度の依存性もモデル化していく必要がある。今後、実験データを蓄積し、シミュレーションの精度向上を行っていくことが重要である。

図 2.3.1-4 に、膜分離モジュールの総括物質収支、必要膜面積、透過フラックスの出力を、図 2.3.1-5 に、各パス出口での計算結果出力の例を示す。

1. プロセス性能

		原料入口	原料側出口	透過側出口
1) 質量流量				
IPA	kg/h	11867.6	10994.0	873.6
Water	kg/h	2094.2	4.2	2090.0
Total	kg/h	13961.8	10998.2	2963.6
2) 重量分率				
IPA	wt%	85.000	99.962	29.477
Water	wt%	15.000	0.038	70.523
3) モル流量				
IPA	mol/h	197476.7	182940.0	14536.7
Water	mol/h	116249.8	234.3	116015.6
Total	mol/h	313726.5	183174.4	130552.3
4) モル分率				
IPA	mol%	62.946	99.872	11.135
Water	mol%	37.054	0.128	88.865
5) 総括分離度		6230.6		
6) 回収率				
IPA	%		92.64	7.36
Water	%		0.20	99.80
7) 温度	°C	130	130	130
8) 圧力	kPa	501.3	483.1	指定値

2. 膜モジュール仕様

膜面積	179.5	m ²
パス数	6	パス
膜管外径	12	mm
膜管長さ	1000	mm
膜管本数	4760.8	本

3. 透過フラックス

IPA	4.87	kg/m ² h
Water	11.64	kg/m ² h

図 2.3.1-4 膜分離モジュールの総括物質収支、必要膜面積、透過フラックスの出力

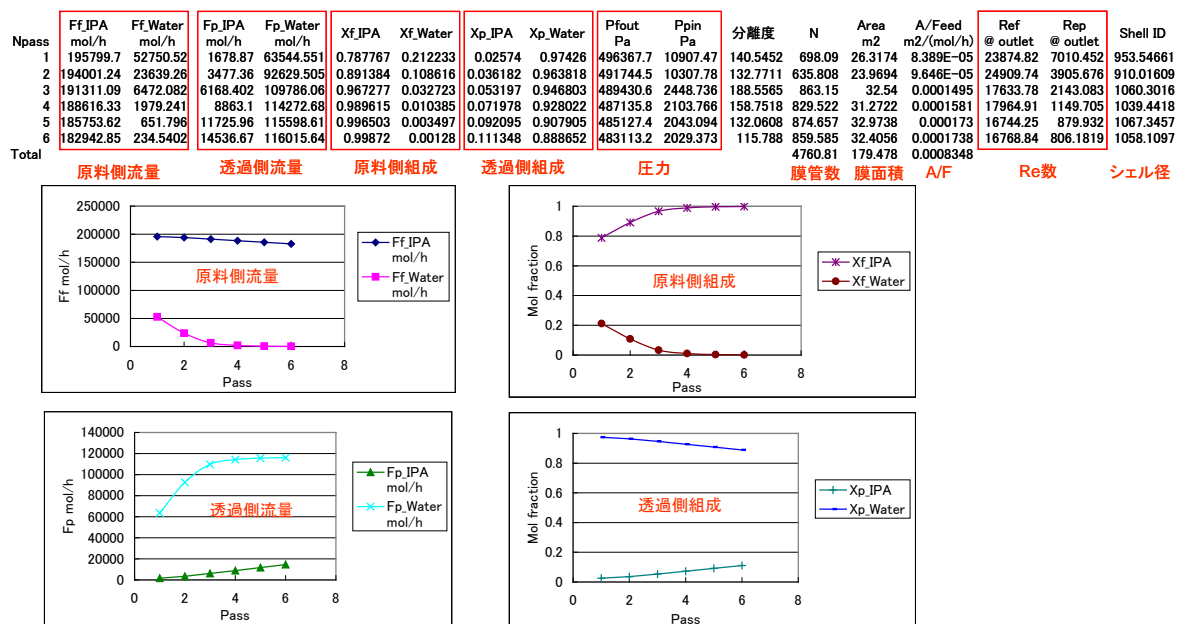


図 2.3.1-5 各パス出口での計算結果出力の詳細

これらの出力結果より、分離性能や膜分離モジュールのサイズ、各パスの内部の状態などを確認した。なおシミュレーターは、Microsoft EXCEL で作成し、入出力インターフェイスを各シートに割り当てるようなシンプルな構造とした。計算は、必要な情報を入力後、計算ボタンを押すという簡単な操作で行えるものとした。また、プロジェクトのメンバーが共通利用できるようにシミュレーターの操作法をまとめた。

計算開始ボタンを押した時に起動する VBA (Visual Basic for Application) で記述したプログラムの解説を作成した。また、ユーザーがカスタマイズすることが可能とした。

これらのシミュレーションモデルを用いて、プロセスシミュレーションと組み合わせ

ることにより、以下のような本プロジェクトに有用な知見を得ることができた。詳細は実環境下試験の項目において千代田化工による成果として述べられるが、結論部分のみここで述べておく。

- a.省エネ率は、IPA の透過度が小さいほど大きくなる。
- b.膜面積は、IPA の透過度に加えて IPA の純度 Spec に依存することがわかった。IPA の純度 Spec が 99.9 wt% 以上のように高い場合、IPA の透過度に膜面積を最小にする最適値が存在する。IPA の純度 Spec を緩和していくと、この最適値は消失し、IPA のパーミアンスが小さくなるほど膜面積は小さくなる。
- c.IPA の純度 Spec が、99.9 wt% 以上のように高い場合、膜モジュールの最終 pass に IPA のパーミアンスが大きい膜（分離度の低い膜）を用いると、膜面積の削減と、高省エネ率を実現可能であることがわかった。
- d.蒸留塔を還流の無いストリッパーに変更した場合、省エネ率は大きくなるが、塔頂純度が下がるため、膜面積は大きくなる。
- e.本検討条件では、透過度の比は 200 以上あれば十分な総合性能が得られることがわかった。
- f.IPA-水分離に関しては、加圧蒸留よりも蒸留塔塔頂蒸気のコンプレッサーによる直接縮の組み合わせの方が効率は良い。
- g.ヒートポンプ式の蒸留塔（自己熱再生型蒸留塔）と膜分離の組み合わせは、大幅な省エネが可能。

以上より、本シミュレーターが、膜分離と蒸留の Hybrid 化に関する様々なアイデアを定量的に評価でき、今後の研究開発に有用なツールとなることを示すことができた。

膜モジュールを小型化、高性能化していくための一つの手法として、多チャンネル基材を用いた膜管を本プロジェクトで検討する。そこで、多チャンネル基材の構造図を基に CFD 技術を用いた 3 次元解析を行い、多チャンネル基材を用いた膜管のシミュレーターを作成し、種々の検討を実施した。

図 2.3.1-6 に、検討の対象とする多チャンネル基材（断面図）を示す。図に示すような 3 種の多チャンネル多孔質基材の膜への利用が考えられている。多チャンネル基材を用いた膜管では、穴の内面に製膜が行われ、透過物質は穴の内側から外側へ向かって流れる。従って、単一膜管の場合と透過の向きが逆になる。多チャンネル膜管を適切に設計できれば、膜管の単位長（体積）あたりの膜面積を大きくすることができ、膜モジュールを小型化、高性能化することが可能となる。

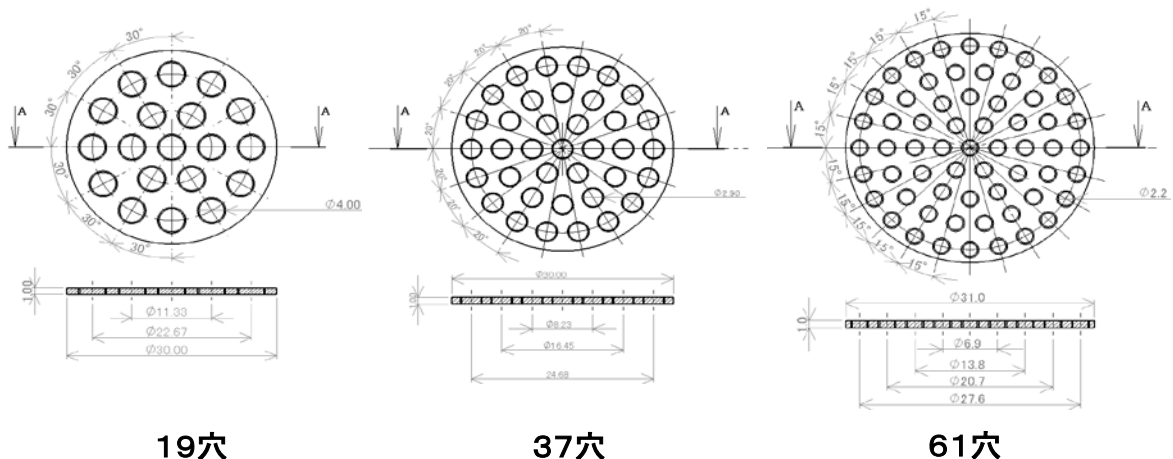


図 2.3.1-6 検討の対象とする多チャンネル基材

窒素を用いた基材の透過性能実験の結果を基に、基材の流動抵抗をモデル化した。この流動抵抗モデルを基に、基材内の流れや圧力分布を可視化し、基材の抵抗値の妥当性や穴の配置の最適化検討などを行うことが可能となる。以下、検討結果の概要を記す。

(1) 検討の対象とした基材

表 2.3.1-2 に、検討の対象とした基材の特性と透過実験結果を示す。

表 2.3.1-2 検討の対象とした基材の特性と透過実験結果

		対称基材		非対称基材
基材名称		NS-1	NS-2	NA-1
1次側圧力		1.5atm	1.5atm	1.5atm
2次側圧力		1.0atm	1.0atm	1.0atm
窒素透過量		0.1 NL/min	1.7 NL/min	0.9 NL/min
基材	細孔径	150nm	700nm	700nm
	空隙率	35-40%	45-50%	45-50%
中間層	細孔径	-	-	150nm
	空隙率	-	-	35-40%
	厚み	-	-	40-60 μm

N2透過率の試験の条件

外径: 10mm、内径: 7mm、長さ: 40mm、材質: 多孔質αアルミナ

(2) 流動抵抗モデル

基材の流動抵抗のモデル化には、式 2.3.1-(36)の Ergun 式 (Darcy 式) を用いた。

$$\frac{|\Delta p|}{L} = \frac{150\mu(1-\epsilon)^2}{D_p^2 \epsilon^3} v_\infty + \frac{1.75\rho(1-\epsilon)}{D_p \epsilon^3} v_\infty^2 \quad \text{式 2.3.1-(36)}$$

~~無視~~

(Viscous term) + (Turbulent terms)

D_p: 粒子充填層の平均粒子径 [m]

ρ: 流体密度 [kg/m³]

μ: 流体粘度 [Pa.s]

ε: 空隙率 [-]

v_∞: 空塔速度 [m/s]

本検討では、式 2.3.1-(36)の乱流項を無視し、式 2.3.1-(37)のように簡略化して用いた。

$$\frac{\Delta P}{L} = K \cdot \mu \cdot v_\infty \quad [\text{Pa/m}] \quad \text{式 2.3.1-(37)}$$

つまり、基材内の流動抵抗（圧力損失）は、流体の粘度、流速と基材の特性から決まる比例定数の積で表される。

(3) 検討結果

CFD 技術の多孔質体近似機能を用いて基材をモデル化し、対称基材（NS-1,NS-2）の比例定数 K を求めた。その結果を、表 2.3.1-3 に示す。

表 2.3.1-3 3 対称基材（NS-1,NS-2）の比例定数 K の同定結果

	NS-1	NS-2
式 2.3.1-(37)の比例定数 K	1.6265E+15	9.5678E+13

また、表 2.3.1-3 に示した対称基材(NS-1,NS-2)の比例定数を用いて、非対称基材(NA-1)の流動抵抗が再現できるかどうか確認した。NS-1 の厚みを 50 μm とし、NA-1 の透過量を計算してみたところ、実験データと 30 %程度の誤差が生じた。この原因としては、厚み 50 μm の NS-1 の不均一性や NS-2 と NS-1 の境界付近の状態が解析モデルとは異なることなどが考えられる。本誤差を改善するため、NS-1 と NS-2 の流動抵抗を合成する場合には、NS-1 の比例定数に補正を導入することにした。

基材の流動抵抗モデルを用いて、流動抵抗が透過性能に与える影響を検討した。図 2.3.1-7 に 19 穴の場合、図 2.3.1-8 に 61 穴の場合の検討の最終結果を示す。

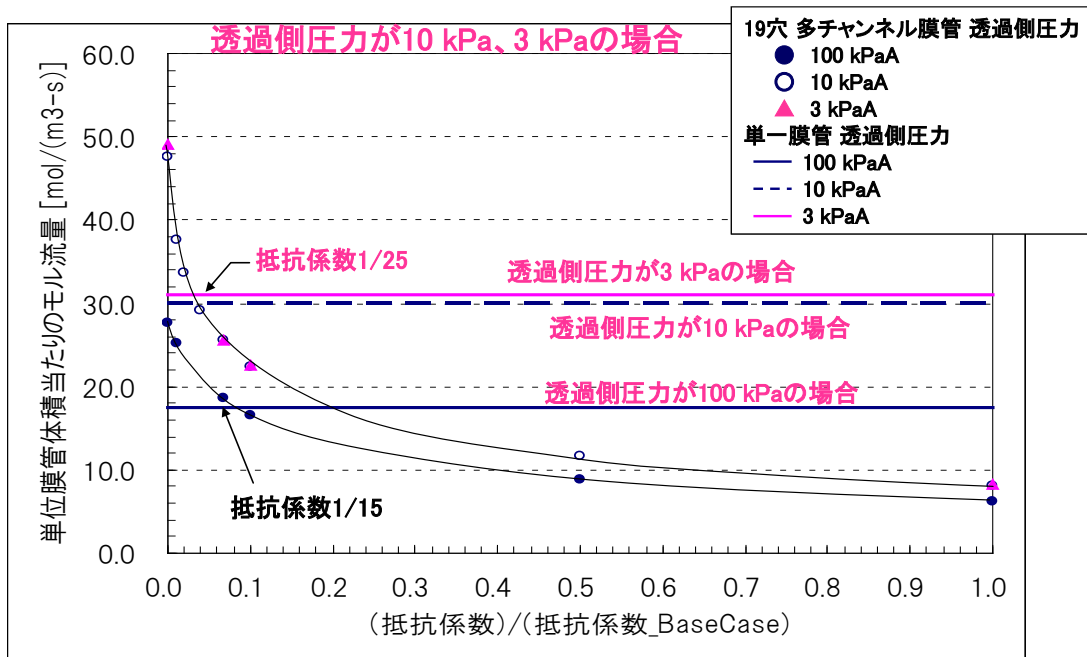


図 2.3.1-7 19 穴の基材に対する基材の流動抵抗が透過性能に与える影響の解析結果

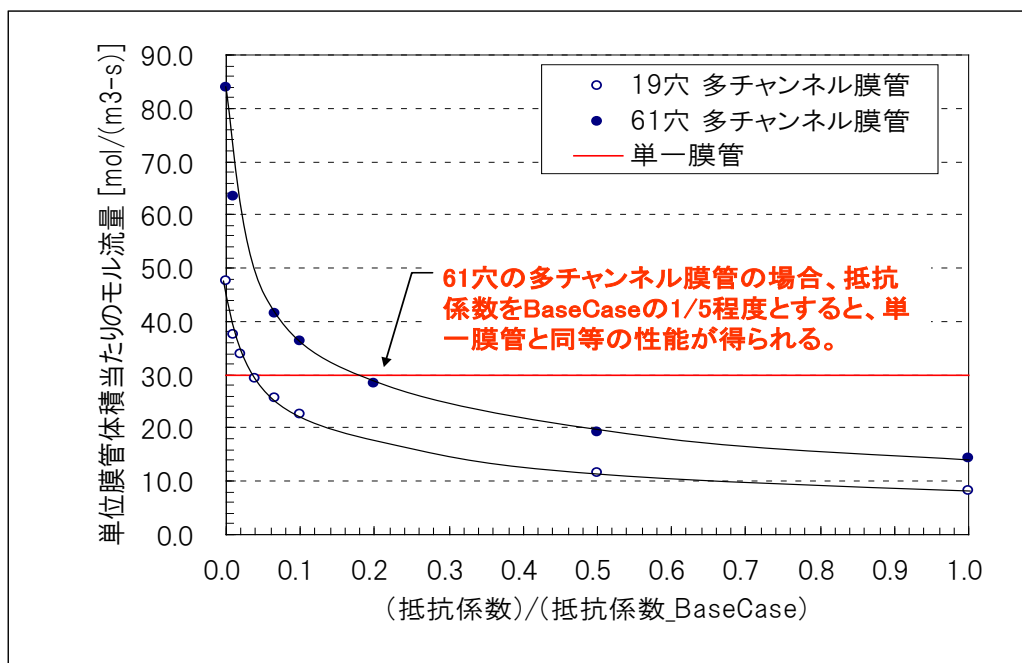


図 2.3.1-8 61 穴の基材に対する基材の流動抵抗が透過性能に与える影響の解析結果。

本検討結果より、

- a. 19 穴の基材の場合、単一膜管と同等の性能を得るには基材の抵抗係数を NS-1 の 1/25 以下に低減させることが必要。
- b. 61 穴の多チャンネル膜管で単一膜と同等の性能を得るには、抵抗係数を NS-1 の 1/5 以下に低減させれば良い。これは、19 穴と 61 穴の膜管では、単位体積当たりの膜面積は、61 穴の方が 1.8 倍程度大きいので、同じ透過量を得る場合、61 穴の方が支

持体の抵抗を大きくできることによる(1/25 以下 vs 1/5 以下)。これは、61 穴の方が単位体積当たりの膜面積が 1.8 倍程度大きいので、61 穴の方が、膜透過のドライビングフォースは小さくて済むということを意味している。

c.19 穴、61 穴のどちらの場合でも、基材の抵抗が NS-1 程度では、透過性能が単一膜管より低くなってしまうため、支持体の抵抗を低減することが必要である。

以上の結果より、今後、製膜や分離性能に影響が出ない範囲で多孔質基材の抵抗をどの程度まで低減させられるか検討を行っていくことが重要と考えられる。また、19 穴と 61 穴のどちらが有利かについても、今後、基材の機械的な特性や製膜を含めた検討により、総合的な判断が必要と考えられる。

NS-1 では、基材の流動抵抗を 1/30 にすると、単一膜管と単位体積あたりの透過性能が同程度になることがわかった。そこで、基材の流動抵抗を 1/30 にした状態で穴の配置の検討を行った。

(1) 単位体積当たりの膜面積に対する予備検討

多チャンネル基材の直径を D 、穴の直径を a 、穴の数を N とすると、単位体積あたりの膜面積 A は、

$$A = \frac{\pi a N}{\frac{\pi}{4} D^2} = \frac{4a N}{D^2} \quad \text{式 2.3.1-(38)}$$

となる。これより、穴の数が同じであれば、穴の径が大きいほど単位体積あたりの膜面積は大きくなる。また、穴の配列を正方配列とし、ピッチを $1.25a$ とすれば、

$$N \approx \frac{\frac{\pi}{4} D^2}{(1.25a)^2} = \frac{\pi D^2}{6.25a^2} \quad \text{式 2.3.1-(39)}$$

これを式 2.3.1-(38)に代入すれば、

$$A = \frac{\pi a N}{\frac{\pi}{4} D^2} \approx \frac{4a}{D^2} \frac{\pi D^2}{6.25a^2} = \frac{4\pi}{6.25} \cdot \frac{1}{a} \quad \text{式 2.3.1-(40)}$$

式 2.3.1-(40)より、穴の径が小さいほど単位体積あたりの膜面積は大きくなる。

まとめると、以下のようなになる。

- a.穴の数を決めた場合は、穴の径をできるだけ大きくすれば単位体積あたりの膜面積は大きくなる。しかし、穴の径を大きくすると穴と穴の間が非常に狭くなり流動抵抗が大きくなってしまう可能性がある。最適な穴の径の検討が必要である。
- b.穴の数を決めない場合は、穴の径をできるだけ小さくすると単位体積あたりの膜面積は大きくなる。しかし、穴の径があまり小さいと製膜が難しくなると考えられるので、最小値を把握する必要がある。

(2) 穴の配置の最適化検討

基材の流動抵抗を NS-1 の 1/30 とし、19 穴の多チャンネル基材をベースとして、穴の配置の検討を実施した。結果として、単位体積当たりの透過量が単一膜管と同等になる基材の抵抗を選んだ場合（つまり NS-1 の 1/30）、断面内の穴の数が多いほど高性能な多チャンネル膜管となることがわかった。これは、基材の抵抗が小さければ、単位体積当たりの膜面積が最大となるような穴のサイズと数を選べば透過性能が最大化できることを意味しており、今後、基材の抵抗の低減は非常に重要な検討課題と考えられる。

日立造船株式会社

(1) 分離膜モジュールの開発

高性能の分離膜素材の開発を進める一方で、その分離膜が実用段階で有効に性能を発揮するためには、性能とコストの両面からモジュール構造の最適化を検討することが不可欠である。その観点から、モジュール内の流体解析や実流体での試験・検証を行うことにより、如何に膜透過量を大きくするかを追究することは、モジュール構造の最適化検討における重要な要素の一つと言える。

本開発では、一体型膜エレメントを7本搭載したバツフル型モジュール（マルチモジュールの1単位をイメージした構造）における流体解析モデルを構築し、二重管（シェル&チューブ）型のモジュールを比較対象として、モジュール内の流体解析シミュレーションを実施することで、濃度分極や圧力損失、脱水性能等の評価を行った。またこの流体解析シミュレーションを用いて、モジュール効率を向上させるためのアイデアを検討するとともに、バツフル型7本モジュールの試設計および試作を行い、IPA/水による実流体（VP）での性能試験を実施し、シミュレーション結果との比較検証を行った。

① 流体解析の進め方

まず流体解析シミュレーションによる検討を進めるにあたり、市販の流体解析ソフトを使用し、そのプログラムに膜透過の物質移動モデルを組み込んで解析を行う方針とした。しかしながらこの手法を用いる場合、この物質移動（膜透過）モデルを組み込む作業の負荷は大きく、またそれ以上に計算負荷も大きく収束に相当な時間を要するため、多本数の膜エレメントを搭載した大型モジュールの流体解析にそのまま用いることは設計効率の面で改善の余地が大きいと判断された。分離膜が本来有する透過性能を如何に発揮するかを追究するためには、透過に対する抵抗となる要素を分析することが重要である。その抵抗となる要素、言い換えれば膜の透過度を決定する要素は大別して以下の2つが挙げられる。

○ 膜素材（支持体+ゼオライト薄膜）に起因する抵抗

○ 膜外表面を流れる原料流体の境膜（濃度分極）に起因する抵抗

まず一つ目の要素は、まさしく膜素材開発により、如何に透過性を良く（抵抗を小さく）するかを検討している部分であり、その素材自体で透過性が決定されるため、モジュール構造による性能への影響は受けない。一方、もう一つの要素は原料流体の乱れ状態、いわゆるレイノルズ数（以下、 Re 数）により決定される部分であるため、膜モジュール内の構造が透過抵抗に大きく影響を及ぼす。つまり、透過性能の良い膜エレメントを開

発しても、原料流体のRe数が小さければ、膜自体の性能が発揮されないことになる。

ところで、物質移動と熱移動にはアナロジー（相似則）が成立することが一般的に言われている。熱交換器などにおける熱移動においても、熱交換される流体のRe数を大きくすることにより、熱流束を大きく（伝熱面積を小さく）できる。表2.3.1-4に熱移動と物質移動の相似性を示すが、どちらの場合でも等しくなるRe数と等価直径 d_e によって各々の移動速度が決定されることがわかる。

熱移動と物質移動のアナロジーに着目した背景には、熱移動モデルでの解析による検討が可能になれば、市販の流体解析ソフトにより比較的シンプルな解析方法が可能となり、計算時間も大幅に短縮することが期待される。これが検証されれば、大型モジュールに対する設計負荷が削減され、設計効率が大幅に向上することが期待できる。

以上の論点を踏まえ、構造的に簡単な二重管型モジュールとバツフル型7本モジュールの各々の物質移動（膜透過）モデルによる解析シミュレーションを行い、膜モジュールの性能の傾向を把握する。またその解析結果と同構造の熱移動モデルによる解析結果を照合することで、膜モジュールの構造設計への応用として、熱移動モデルによる解析の妥当性について検証することとした。

表2.3.1-4 熱移動と物質移動（膜透過）の相似性

熱移動	物質移動（膜透過）
熱流束 Q [W/m^2] $Q = hc \times (T_1 - T_2)$	透過速度 J [$kg/(m^2 \cdot h)$] $J = Kc \times (P_{w1} - P_{w2}) \times M$
熱通過係数 hc [$W/(m^2 \cdot K)$] $1/hc = t/\lambda + 1/h_f$ （伝熱管材）	透過度 Kc [$mol/(m^2 \cdot s \cdot Pa)$] $1/Kc = 1/K_m + 1/K_f$ （膜素材）
熱伝達係数 h_f [$W/(m^2 \cdot K)$] $h_f = Nu \times \lambda_f / d_e$ $= (a \times Re^b \times Pr^c) \times \lambda_f / d_e$	濃度境膜係数 K_f [$mol/(m^2 \cdot s \cdot Pa)$] $K_f = Sh \times D / d_e / RT$ $= (a \times Re^b \times Sc^c) \times D / d_e / RT$
プラントル数 Pr [-] $Pr = \text{動粘度} / \text{温度伝導度}$	シュミット数 Sc [-] $Sc = \text{動粘度} / \text{拡散度}$

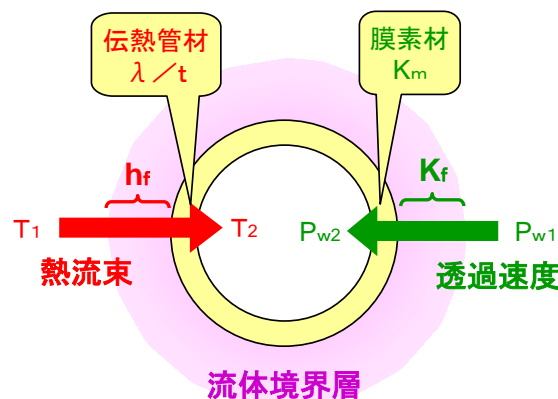


図2.3.1-9 熱移動と物質移動（膜透過）のモデル

②解析モデルの計算条件

今回解析を行ったのは、図2.3.1-10に示す二重管型と7本のバツフル型であり、バツフル型については、バツフル板の枚数をパラメータとして性能の傾向を掴むこととした。図中にも記載されているが、熱移動と物質移動（膜透過）の各々のモデルについて、解析を実施した各々の移動の駆動力となる条件を表2.3.1-5に示す。流体はIPAを想定し、供給流量は二重管型での当社規定流量を基準とした流量とした。結果の評価は各々のモデルにおいて、モジュールからの出口温度および濃度の計算結果が指標となる。

また今回の解析では、膜自体の透過性能によってモジュール性能の傾向に及ぼす影響を確認することも試みた。物質移動モデルでは、膜素材の透過度 K_m をそのまま適用すればよいが、熱移動モデルでは下記のような相対関係から伝熱管の相当熱伝導率 λ を各々算出、設定して解析を実施した。

- K_m (膜A) : K_m (膜B) = λ (膜A相当) : λ (膜B相当)
- K_m (膜A) : K_f = λ (膜A相当) / t : h_f

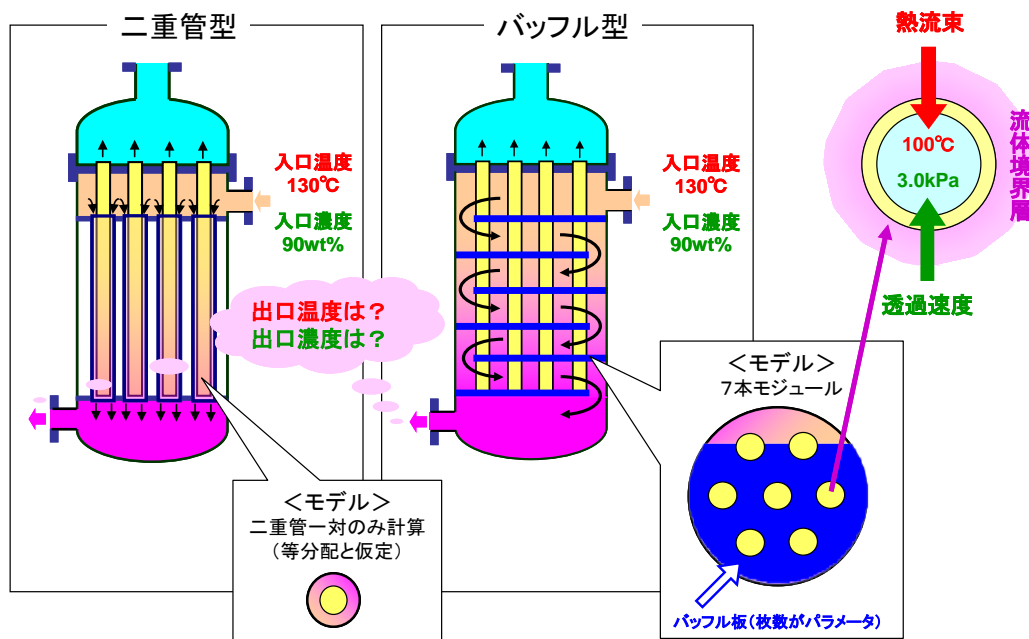


図2.3.1-10 二重管型とバツフル型の膜モジュール

表2.3.1-5 各々のモデルの解析条件

熱移動モデル		物質移動（膜透過）モデル	
入口温度	130°C	膜外側圧力	550kPa
		入口濃度	90wt%
膜内側温度	100°C	膜内側圧力	3.0kPa

③熱移動モデルによる計算結果

透過性能が高い膜Aと低い膜Bに対して、各々の膜自体の透過度から算出した相当熱伝導率を基に、解析シミュレーションを実施した結果を図2.3.1-11に示す。この結果はバッフル枚数をパラメータにして、後述する物質移動モデルと比較しやすいように、温度効率（限界交換熱量に対する実交換熱量の比率、今回の計算条件における限界交換熱量は出口温度100℃の場合が限界となる）で無次元化している。計算結果は次のように考察できる。

- バッフル枚数が増えるに従って性能は向上するが、バッフル型モジュールの性能が二重管型を上回ることは無い。
- バッフル板に厚み（今回は3mm設定）があることにより、枚数が増えると有効となる伝熱面積が小さくなり、その影響により性能の極大点が存在する。
- 膜B相当を用いた場合、二重管型モジュールとバッフル型モジュールで性能に顕著な差は無い。従って膜自体の性能が低い場合、二重管構造にしてRe数を大きくする効果は期待できず、バッフル構造を用いても比較的同様の性能を発現することが推測される。

また本解析により算出されたモジュール内での圧力損失（モジュール出入口の圧力差）の結果を図2.3.1-12に示す。バッフル枚数が16枚ともなると、50kPaもの高い損失が生じている。流体の流速コンター図（図2.3.1-13参照）から、バッフル板でターンしている付近は流動状態に濃淡が見られ、伝熱面積としてもあまり機能していないことが示唆された。

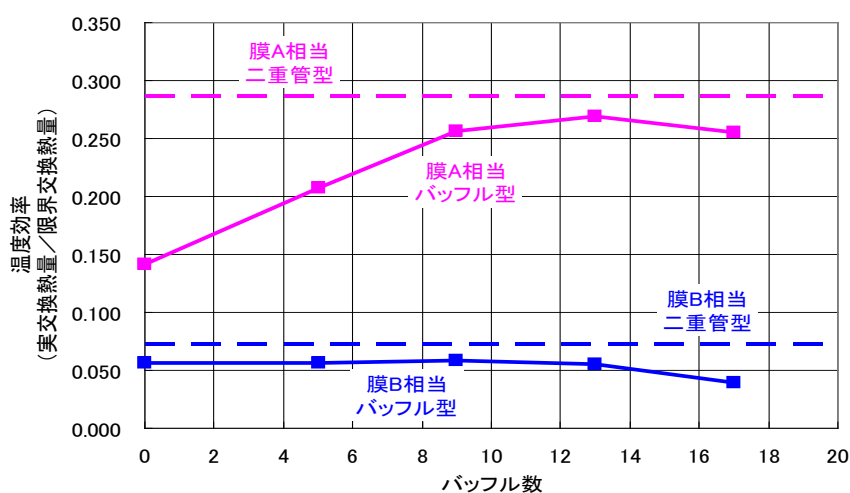


図2.3.1-11 熱移動モデルの解析結果

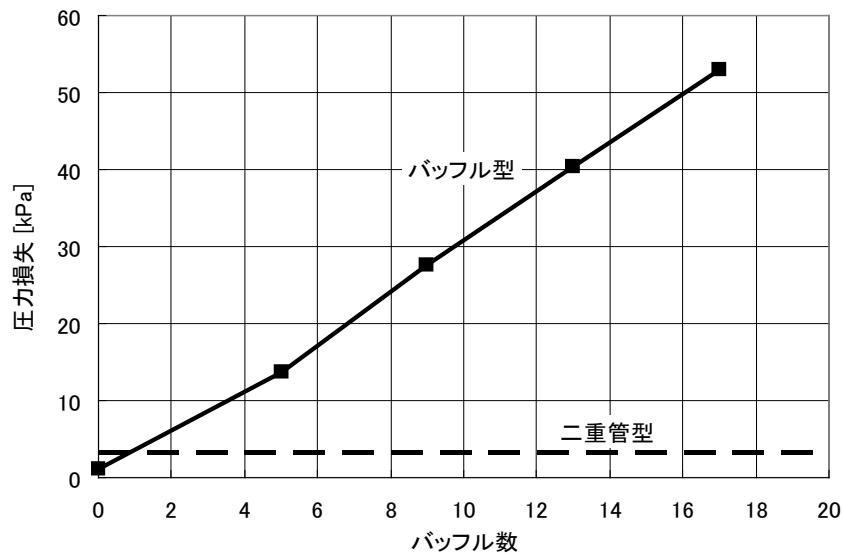


図2.3.1-12 熱移動モデルの解析結果（圧力損失）

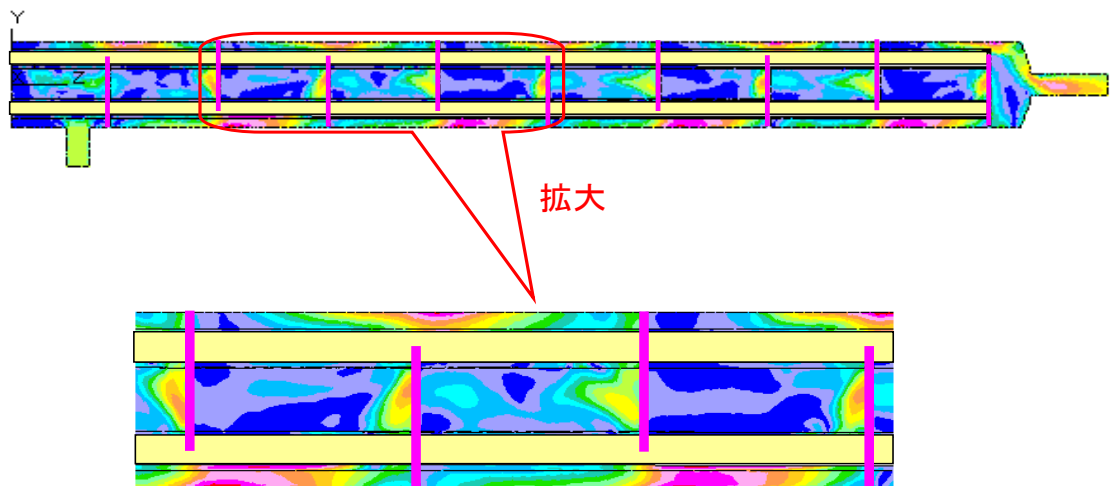


図2.3.1-13 熱移動モデルの解析結果（流速コンター図）

④物質移動（膜透過）モデルによる計算結果

熱移動モデルでの計算結果と同様、透過性能の高い膜Aと低い膜Bについて、解析シミュレーションした結果を図2.3.1-14に示す。ここでは無次元化するために、脱水効率（限界脱水量に対する実脱水量の比率、今回の計算条件における限界脱水量は膜一次側/二次側の圧力の関係から出口濃度99.786wt%の場合が限界となる）をプロットしている。熱移動モデルの計算結果と比較すると、バブル型の性能が二重管型を超えることが無いことは同様であり、バブル枚数が増えてもあまり性能向上は期待できない。また、熱移動モデルでの結果と比較してバブル枚数が少ないところで極大点を迎えている。これは熱移動モデルの場合、圧力損失の影響は直接受けないが、物質移動モデルの場合、圧力損失の増大に伴う水分圧差の低下により、膜透過の駆動力が失われた影響を強く受けていると考えられる。

従って今回の解析の目的の一つである、熱移動モデルによる膜モジュール性能評価の

可能性については、この圧力損失による影響を推測する手法が必要となってくる。圧力損失の程度は熱移動モデルで把握できることから、この推測手法は理論的に構築が可能と考えている。

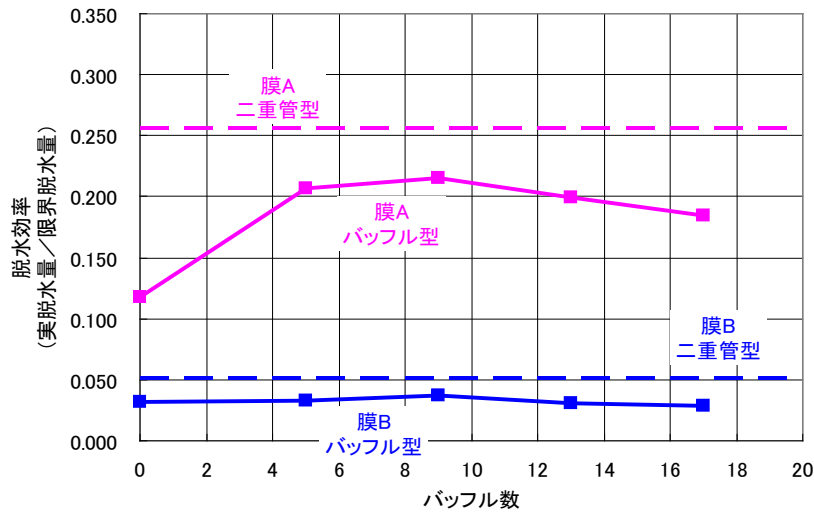


図2.3.1-14 物質移動モデルの解析結果

⑤ バッフル型モジュールの性能向上検討

前項にてバッフル枚数によるモジュールでの脱水効率のシミュレーション結果が示されているが、バッフル板近傍での有効膜面積の縮小と圧力損失の増大といった影響が大きく、バッフル枚数を増加させても、乱流状態を作る（つまりRe数を大きくする）ことによる性能向上の効果が期待できない結果となった。

前項までのシミュレーションでは、バッフル板の穴と膜エレメントに隙間が存在しないモデルで計算されてきたが、膜エレメントの取り付けを考慮した場合、実際に当該部分で隙間の無い構造は非現実的である。そこで図2.3.1-15の通り、バッフル板の穴と膜エレメントとの間に隙間を設けて、その隙間部分にも原料流体が流れるようにすることで、性能向上の妨げとなっているバッフル板近傍での有効膜面積縮小と圧力損失増大の影響を小さくする効果を狙った。またより効果を明確にするために、透過性能の高い膜Aを使ってシミュレーションによる評価を実施した。

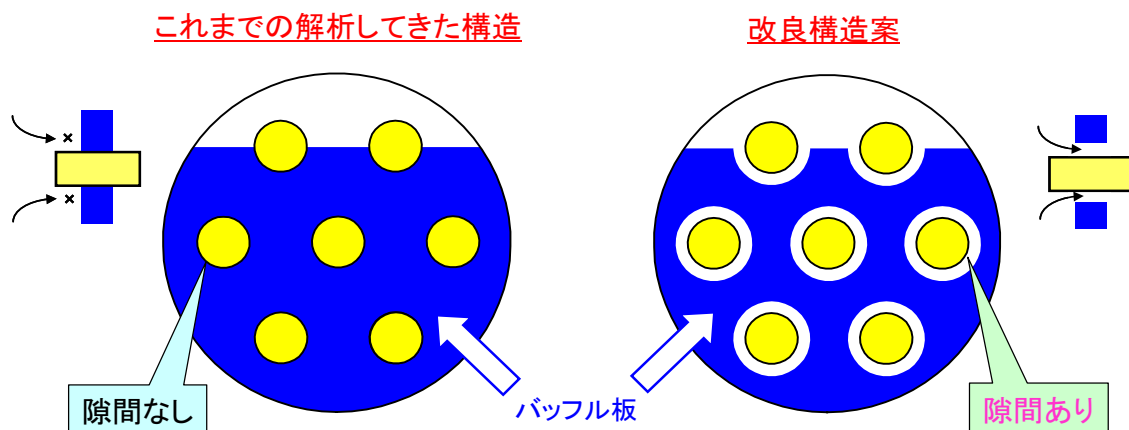


図2.3.1-15 バッフル型モジュールの改良案

シミュレーション結果を図2.3.1-16に示す。隙間なしの場合では、前述の通りバッフル枚数によって脱水効率の極大点が存在していたが、隙間を設けることによりバッフル枚数増大に対して脱水効率が右肩上がりになっている。また図2.3.1-17に圧力損失の結果を示すが、隙間を設けることにより、圧力損失が約1/5に低減された。この結果により、透過性能の高い膜でも、二重管型で得られる性能に匹敵するバッフル型のモジュールを提供できる可能性のあることが示唆された。

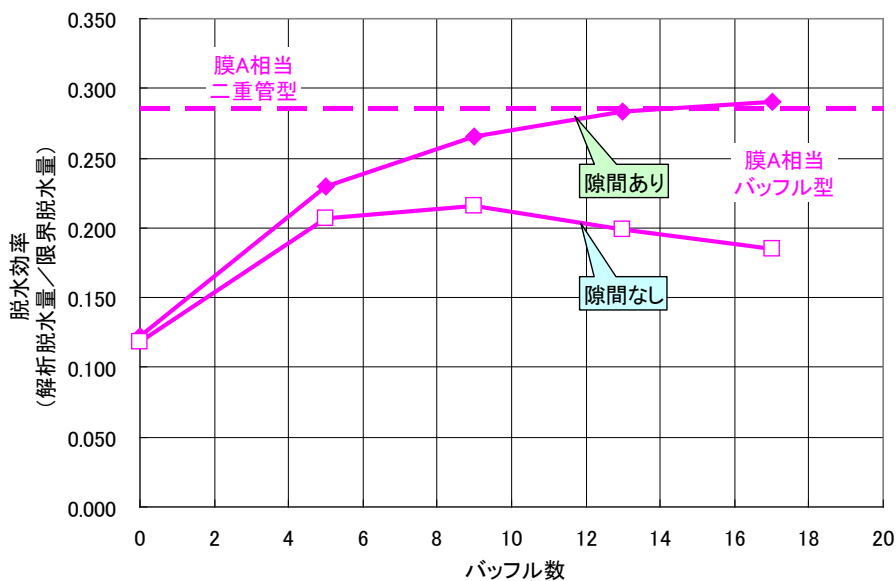


図2.3.1-16 バッフル型モジュールの改良案

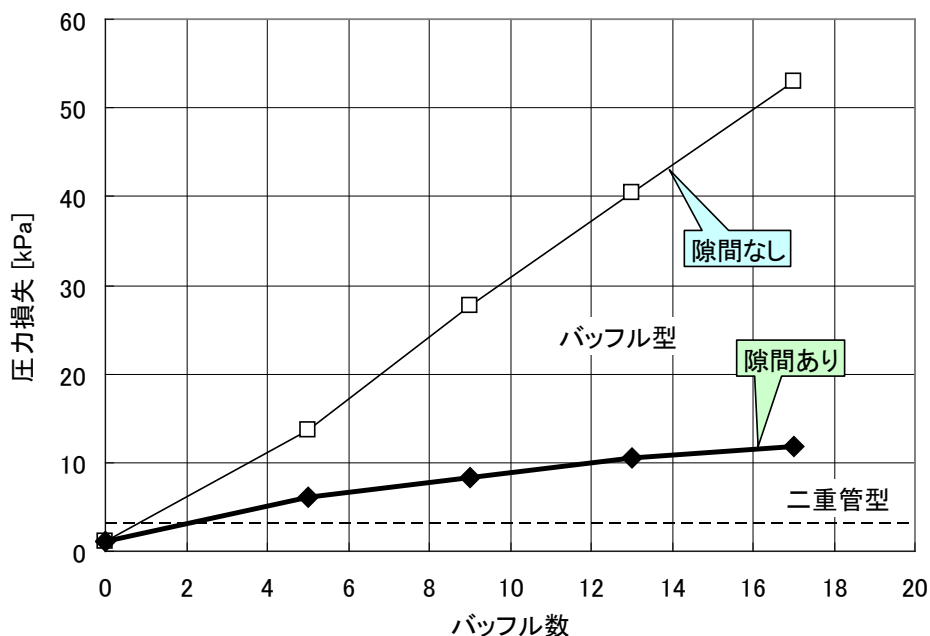


図2.3.1-17 バッフル型モジュールの改良案

⑥バッフル型7本モジュールによる実流体試験とシミュレーション結果との比較検証
 解析した結果と実流体による性能との比較検証を行うため、シミュレーションで実施

した同形状のバツフル型7本モジュールを試作した（図2.3.1-18参照）。バツフル枚数は第一段階として9枚のものを製作した。このモジュールはタイロッドでバツフル板を固定する構造とし、そのバツフル板の枚数を変更できる構造となっている。バツフル板の材質は、膜エレメント表面の保護の観点から、テフロン系材料を採用した。

シミュレーションではバツフル板の穴と膜エレメントに隙間が無い状態での計算が可能であるが、実際には隙間を設けないと膜エレメント（あるいはバツフル板）が設置できないことになるため、今回はシミュレーションで性能向上が確認されたバツフル板の穴と膜エレメントに隙間を設けた構造でのモジュールによる性能評価を実施した。

実流体試験は、図2.3.1-19に示すIPA脱水用VP試験設備にバツフル型7本モジュールを設置し、シミュレーションの計算条件（表2.1.1-2参照）とほぼ同じ条件で実施した。また透過性能の高い膜Aと低い膜Bの各々に相当する膜を使って試験を実施した。

透過性能の高い膜A相当の膜による試験結果を図2.3.1-20に示す。バツフル板の枚数増加に伴って二重管型に対する透過度比が上がっており、バツフル枚数が9枚の場合で対二重管の透過度比が0.9に到達することが実証された。またバツフル5枚までは、原料供給流量の増大に対して透過度がほぼ比例して増大しているが、バツフル9枚では供給流量に対して透過度があまり大きな影響は受けなかった。一方、透過性能の低い膜B相当の膜による試験結果を図2.3.1-21に示す。バツフル枚数は5枚と9枚の場合のみ試験を実施したが、バツフル枚数および原料供給流量に対し、透過度がほとんど依存せず、総じて対二重管の透過度比が0.9を超えることがわかった。

シミュレーションでの原料供給流量条件付近における対二重管の透過度比を図2.3.1-22にまとめた。全体的にはシミュレーション結果と程よく一致しており、このシミュレーションモデルはモジュール構造の最適化検討に十分使えることが示された。

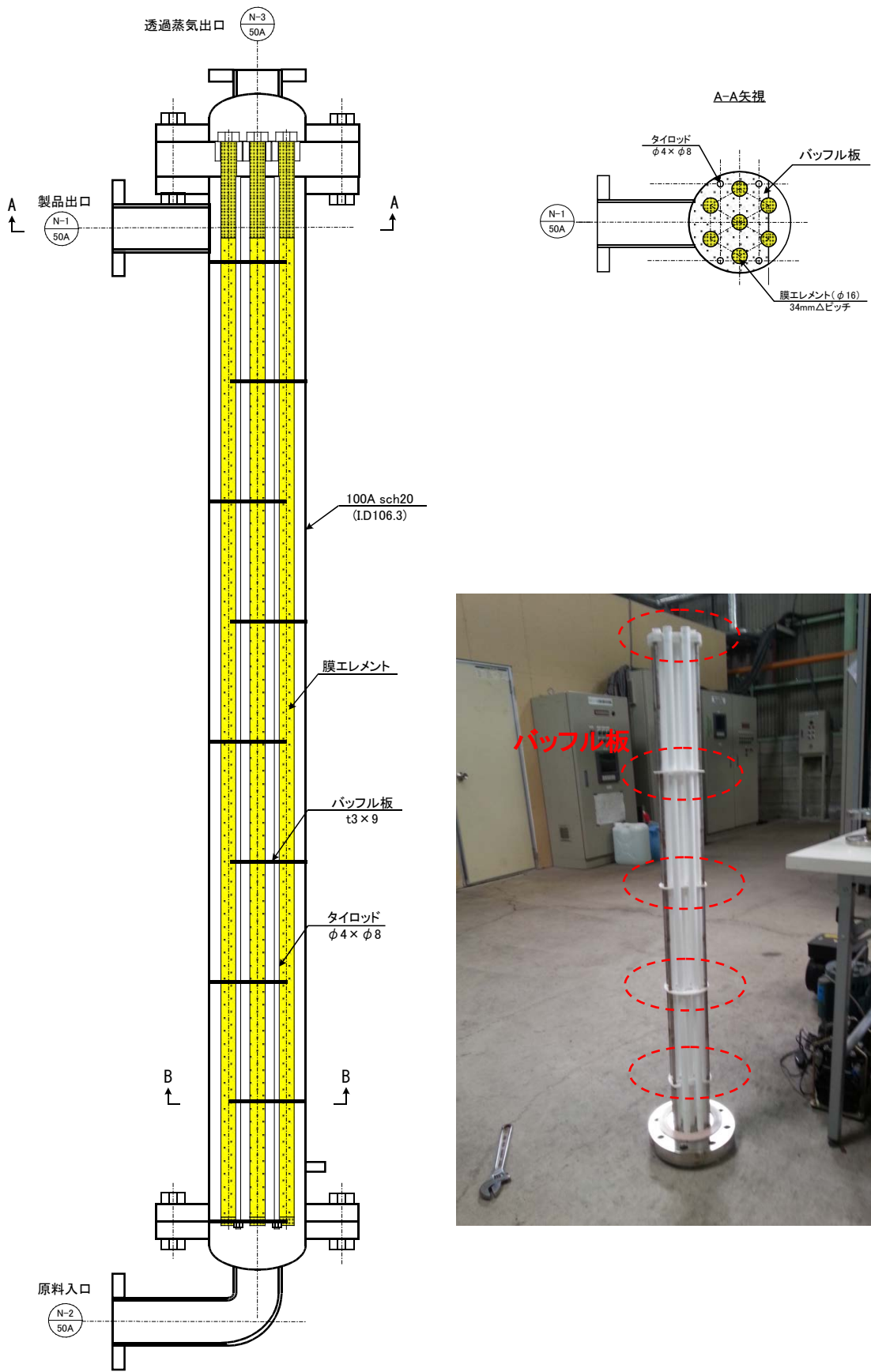


図2.3.1-18 バッフル型7本モジュールと装填状態

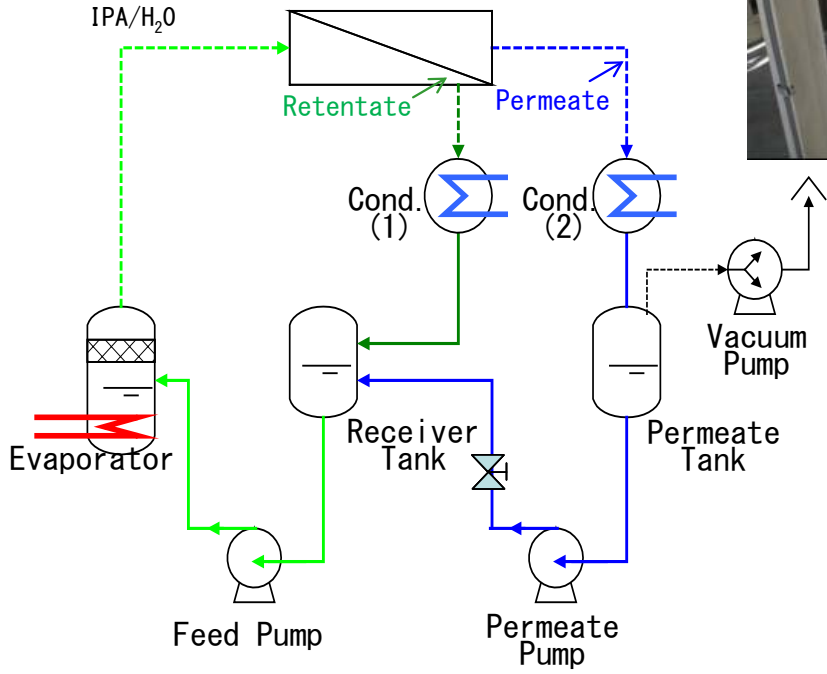


図2.3.1-19 IPA脱水用VP試験設備

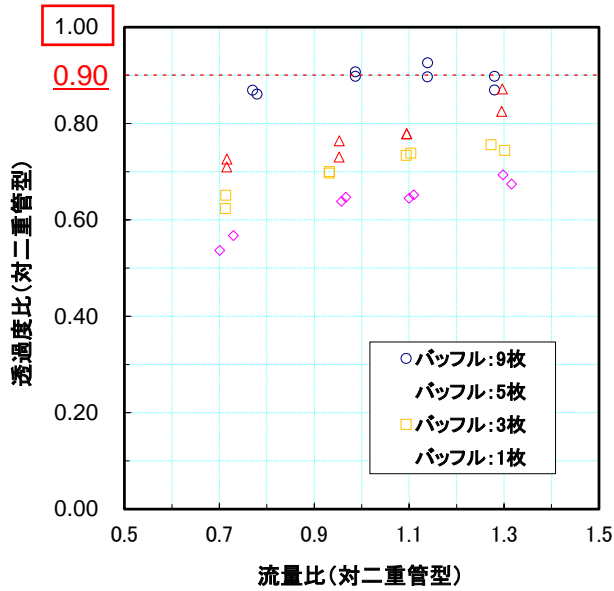


図2.3.1-20 高透過度の膜による結果

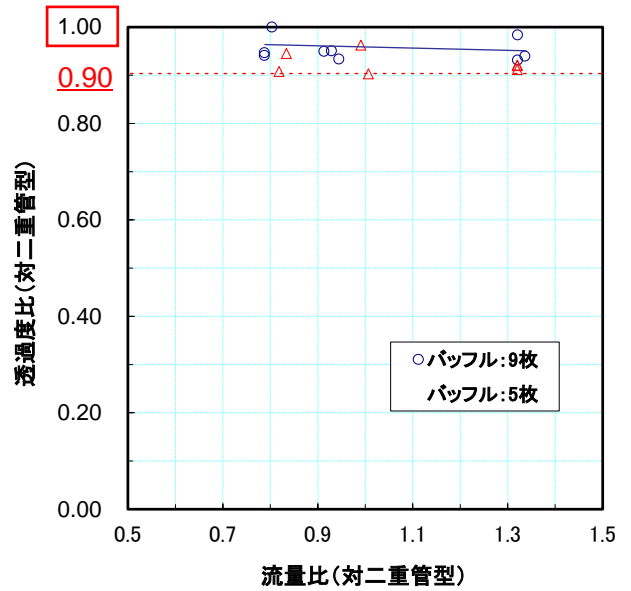


図2.3.1-21 低透過度の膜による結果

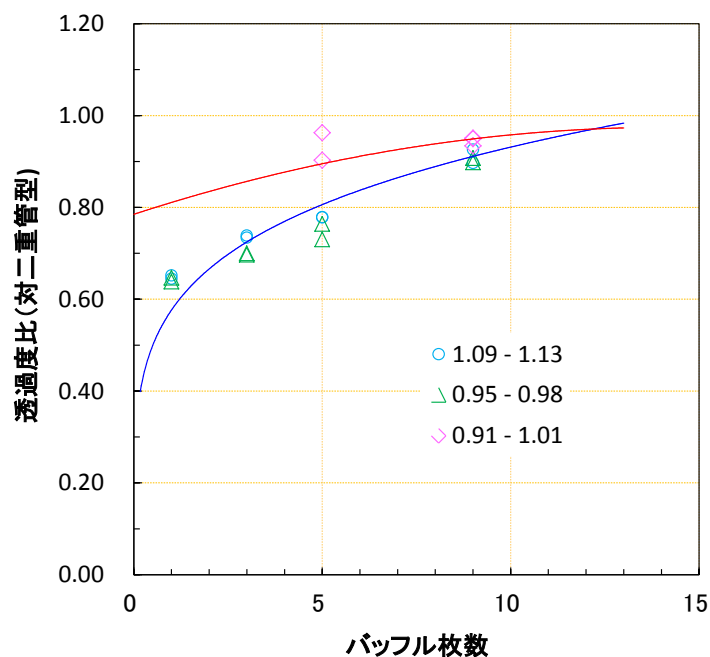


図2.3.1-22 シミュレーション結果との比較

⑦バツフル型モジュールのスケールUPに対するシミュレーション結果の確認

前項までは、実験的に取り扱えるサイズの7本モジュールによるシミュレーションおよび実流体試験による検討を進めてきたが、実機の場合はさらに多本数のモジュールになることが十分予想される。そこでもう少し大きいサイズでのシミュレーションを試みたが、現保有のシミュレーター計算容量から、熱移動モデルによる37本モジュールにて実施した。

シミュレーション結果を温度効率で図2.3.1-23に示す。バツフル板枚数変更に伴う計算モデルの作成にも時間を要するため、バツフル板9枚の場合のみ実施した。その結果、多本数でもバツフル板穴と膜エレメントの隙間の効果が確認され、二重管型に対する透過度比は80%を超えることが確認できた。ただし7本モジュールに対して37本モジュールはわずかに性能が下がる結果となった。膜エレメントの配列（ピッチなど）は同じだが、本数が増えることにより原料流体の乱れ状態が変化し、総括的なRe数は下がったと考えられる。

多本数のバツフル型モジュールについては、熱移動モデルでもシミュレーターの計算容量に限界があり、また実験的に実流体で試験することも不可能なため、シミュレーターと手計算の組み合わせで検討することが必要と考えられるが、本開発ではそこまで取り組むことができなかったため、今後の課題となる。

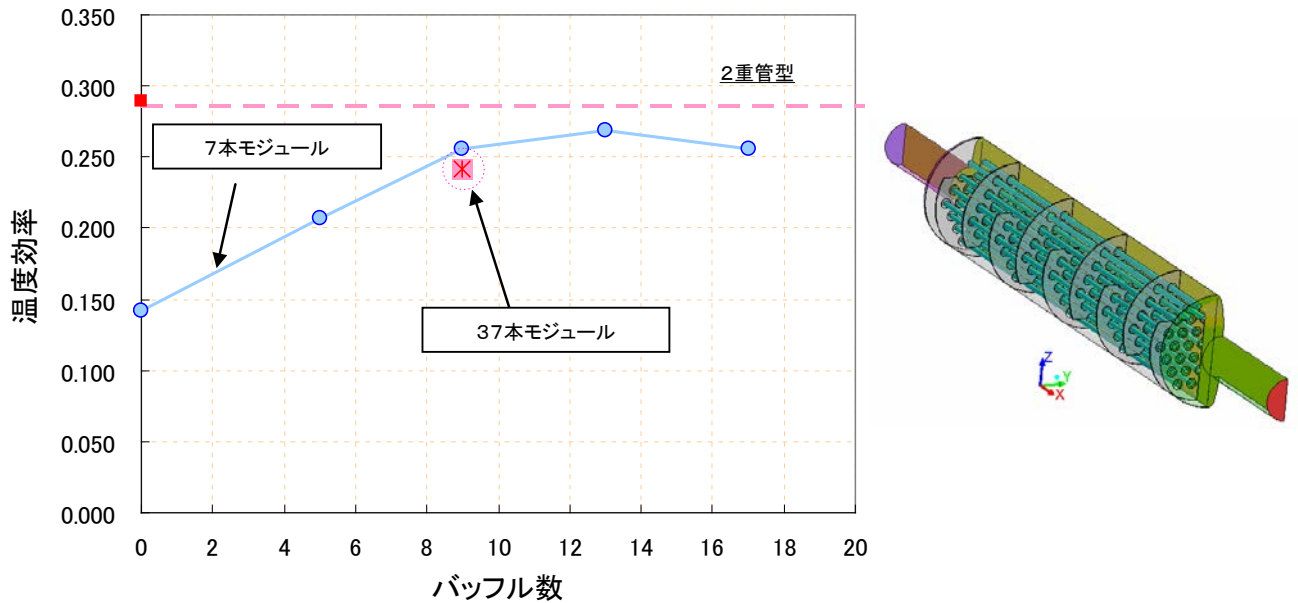


図2.3.1-23 7本と37本の各モジュールの性能比較（熱移動モデル）

(2) シール技術の開発

(1) の開発内容は、膜エレメントの透過性能に着目して検討したものであるが、膜エレメント性能のもう一つの要素である分離性能（選択性）を発現させるためには、膜エレメントをモジュールに格納する際の取付部分におけるシール性を確保することも、膜モジュール構造を検討する上で重要な要素である。

従来の標準的なシール構造は、シール材としてフッ素ゴム系のOリングを採用している。標準シール構造を図2.3.1-24に示すが、Oリングの利点は、膜エレメントを取り付ける際に、そのOリングが弾性変形することでシールすべき空間を比較的簡易に埋めることができることにある。しかしながら、このOリングは元々エタノール等の中性有機溶剤の脱水用途を念頭において検討したものであり、温度・圧力条件も比較的マイルドな範囲での使用に限定されている。また同じOリング形状で耐性を有する材質（例えばパーフロエラストマーなど）に変更することは可能だが、こういった材質のOリングは高価であり、実用的に使えるケースが減る可能性は高い。

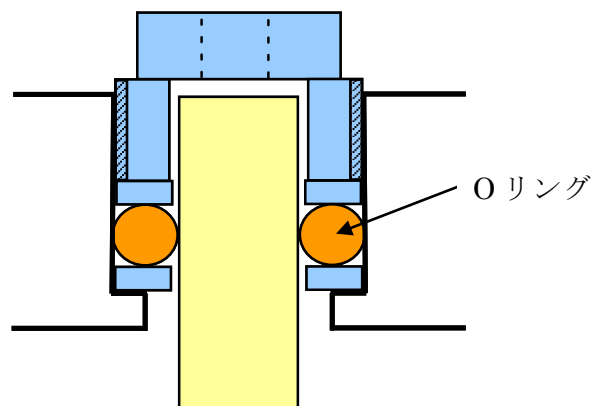


図2.3.1-24 Hitz標準シール構造（Oリング）

本プロジェクトにおいてIPA脱水への適用に対しては、汎用のOリングでも対応可能であるが、酢酸などの酸性媒体に対しては汎用のOリングは耐性を有していない。また今後このゼオライト膜技術の用途拡大を図るにあたり、当社の一体型膜エレメント構造の特長を有効に活用するために、高耐久性（耐熱性、耐食性、耐圧性）のシール構造の開発が重要である。

そこで本研究では、高耐久性の無機材料をシール材に用いるシール構造を開発すべく種々の検討を行った。検討にあたり、膜の取り付け作業の容易性も、膜設備のメンテナンス性の向上を図る上で重要な要素であるため、この点も考慮しながら検討を進めた。

① グランドパッキン構造

図2.3.1-25に示す通り、基本構造はOリングと同じであり、Oリングの代わりにドーナツ状のグラウンドパッキンを2つ以上重ねて、押付ネジによりグラウンドパッキンを圧縮してシールする方法を取っており、バルブのハンドル部分にも比較的良く採用されている構造を応用している。このパッキンの材質は高温・高圧に耐性のあるグラファイト製が汎用的に存在し、安価で入手が可能な状況にある。

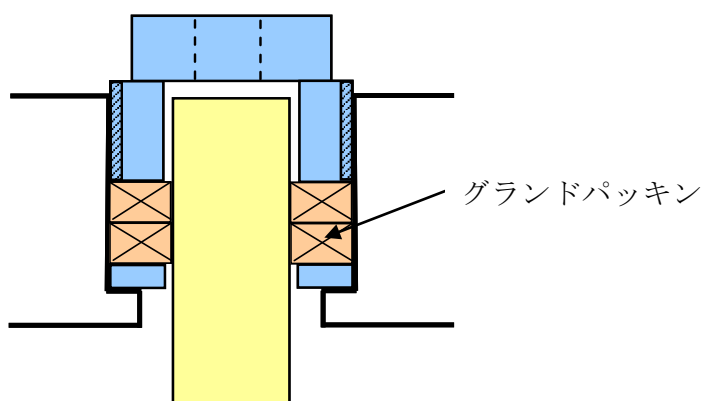


図2.3.1-25 グランドパッキンのシール構造

このグラウンドパッキン構造によるリーク試験を実施した。膜エレメントのダミーとして、同径のアルミナセラミックスの緻密棒をセットし、N₂ガスによる1.0MPaの加圧状態を作って、N₂ガスに対するシール性を測定した。その結果、0.152ml/minのリーク量が計測された。これが実流体環境においてどの程度の影響があるかを試算したところ、例えば、透過度 $K=2\times 10^{-8}\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ 、分離係数 $\alpha=250$ の性能を持つ膜エレメントを用い、計測されたリーク量相当の原料ガスが透過側に漏れたと仮定すると、 $\alpha=239$ として測定されることになる。透過度の仮定値は最終目標値の1/10であり、透過度が大きければさらに α の低下は抑えることができるため、このグラウンドパッキン構造は十分に使用できると考えている。

続いて本シール構造にて耐久試験を実施したが、IPA/水系よりも過酷と考えられる

酢酸/水系で実施し、濃度50wt%、温度130°C（飽和圧力0.22MPaA）の条件で、シール部分からの漏れ量を適宜計測することで確認した。

耐久試験結果を図2.3.1-26に示す。初期こそ多少リークが見られたが、1000時間を超えるあたりから膜1本に対するリーク量は1mg/hを下回るレベルで推移し、3000時間を超えてもその状態で安定していることが確認された。また分離係数への影響について、前述同様の膜エレメント性能（透過度 $K=2\times 10^{-8}\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ 、分離係数 $\alpha=250$ ）を仮定して、リーク量を含めた分離係数を確認したところ、 $\alpha=250$ とほとんど差が無い結果となった。以上のことから、耐久性としても本シール構造で問題ないことが確認できた。

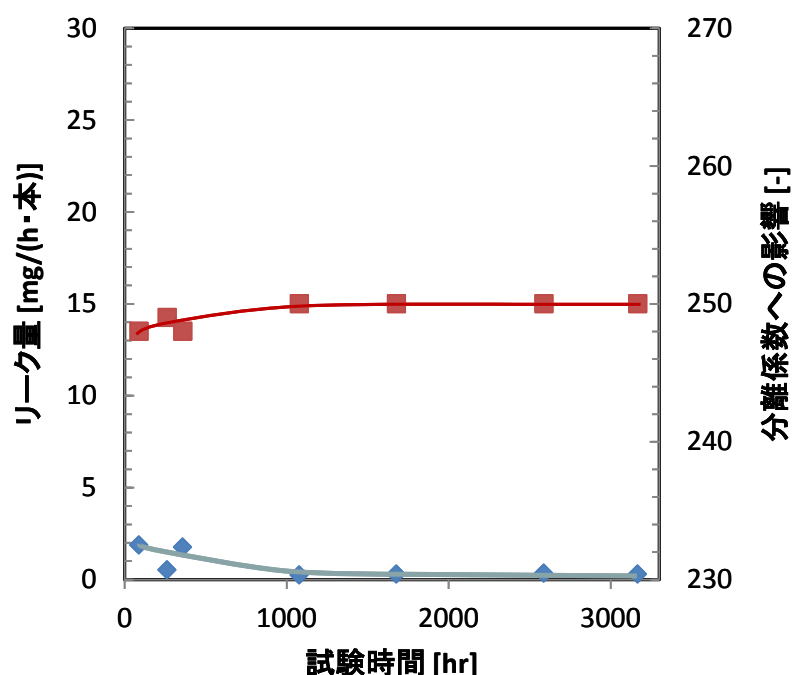


図2.3.1-26 グランドパッキンのシール構造による耐久試験結果

②メタルパッキン構造

前項①のグランドパッキン構造で一定の目処は立ったが、さらに高温・高圧環境下での膜設備の運転を可能にする目的として、メタルパッキン構造についても検討を実施した。

メタルシールする上でのポイントは、膜エレメントの端部材質がセラミックスの緻密質になっている点で、この材質は金属と比較してもヤング率が大きいため、膜エレメント側が変形することは期待できない。従って、Oリングやグランドパッキン同様、メタルパッキン材自体を変形させることでシールできる構造とする必要がある。

図2.3.1-27にメタルリングを使ったシール構造を示す。台形状のドーナツ型リングを2層ないし3層重ねて、テーパの部分に向かって変形していくことでシール空間を埋める仕組みを利用している。材質としてまずはヤング率が比較的小さい銅を使って、グランドパッキンと同様の形でシール試験を実施したところ、表2.3.1-6のような結果が得られた。

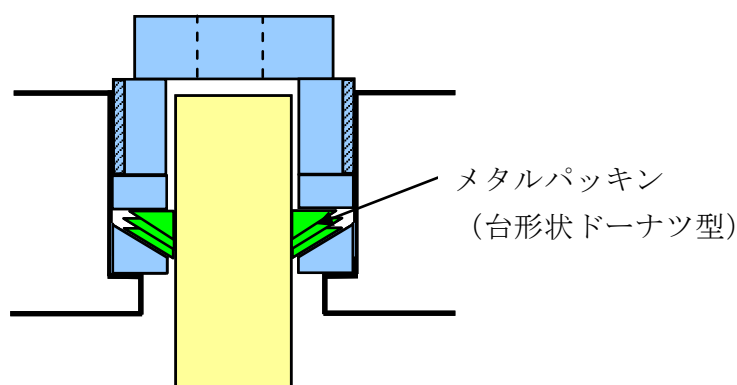


図2.3.1-27 メタルパッキンのシール構造

表2.3.1-6 金属パッキンでの試験結果

	N ₂ ガス (@1.0MPa) リーク量	分離係数への影響 (透過度K=2×10 ⁻⁸ mol/(m ² ・s・ Pa))
2層	0.137ml/min	α=250 ⇒ 240
3層	0.038ml/min	α=250 ⇒ 247

銅製のパッキンを用いることで実際に得られる分離性能に一定の目処が立った。しかしながら銅製のパッキンでは、各種溶剤に対する耐食性の面で懸念があるため、ステンレス製のパッキンを用いて構造検討を進めた。ヤング率が銅に比べてステンレスは大きいことから、パッキン形状を幾つか試作して実施したが、いずれも満足なシール性を得ることができず、結果としてステンレスでのメタルパッキンは本開発において断念することとした。

三菱化学株式会社

a.シール技術の検討、開発

シールに求められる性能としては、以下の3項目がある。それぞれ、実プロセスで通常利用可能な温度（135℃）近傍での耐久性が求められる。

- ・耐溶剤性（～150℃）
- ・耐水性（～150℃）
- ・耐熱性（～150℃）

また、上記の耐久性以外にも、実用化のためには、以下の様な特性も備えていることが必要である。

- ・熱膨張率マッチング(金属性モジュールとセラミックス性膜基材の間の可動性)
- ・密閉性（耐久性）
- ・固定性（膜のモジュールへの装着容易性）
- ・コスト
- ・作業性（膜への装着容易性）

開口管状膜エレメントのシールの基本構造は以下の通りである。

- ・ 開口管状の分離膜とステンレス製のエンドピース、モジュールへの取付ピースを熱収縮チューブで圧着し接合している。
- ・ 使用する熱収縮チューブの耐久性が、シールの耐久性を左右する。

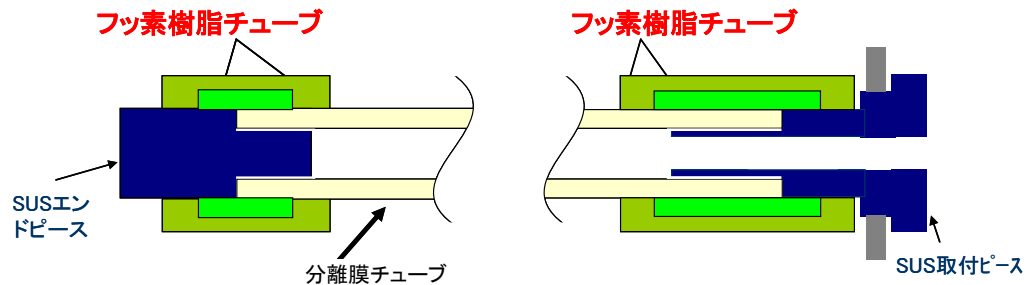


図 2.3.1-28

IPA 溶剤に対する耐久性は、これまでに、実使用温度を超える 150℃にて、90%IPA 水溶液を用いて、連続的に脱水透過性能を測定し、その分離係数により評価している。

その結果、163 日間の試験でも分離係数の低下はわずかであり、シール部分の漏れに由来する非選択的な漏れは見られなかった。

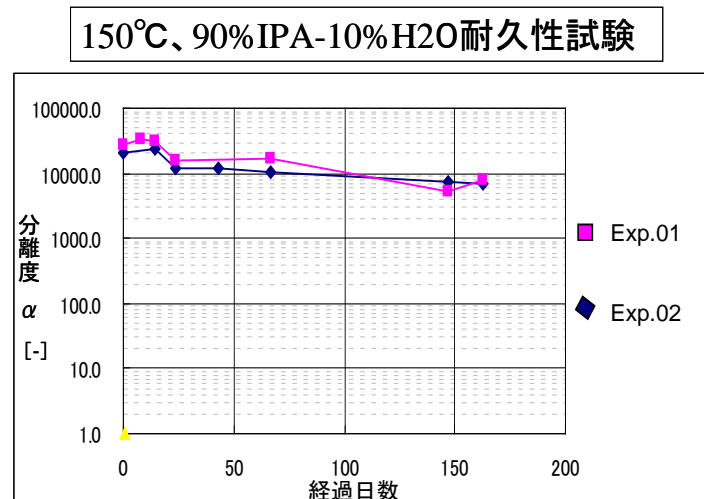


図 2.3.1-29 150℃、90%IPA – 10%H2O 耐久性試験

使用可能な熱収縮チューブ自体の材料としての耐久性は、以下の表 2.3.1-7 の通りである。

表 2.3.1-7

種類	条件	特性
塩酸	120°C	優
硫酸	120°C	優
過酸化水素	23°C	優
水酸化ナトリウム	120°C	優
トルエン	110°C	可
酢酸	118°C	優
イソプロパノール	150°C	優
メチルエチルケトン	80°C	優
1,4-ジオキサン	101°C	優
テトラヒドロフラン	66°C	可
N,N-ジメチルホルムアミド	154°C	優

さらに、150°Cまでの実使用想定温度にて、95wt%酢酸での膜性能を測定し、高温、高濃度酢酸中でのシール材料の使用可能性を確認した。

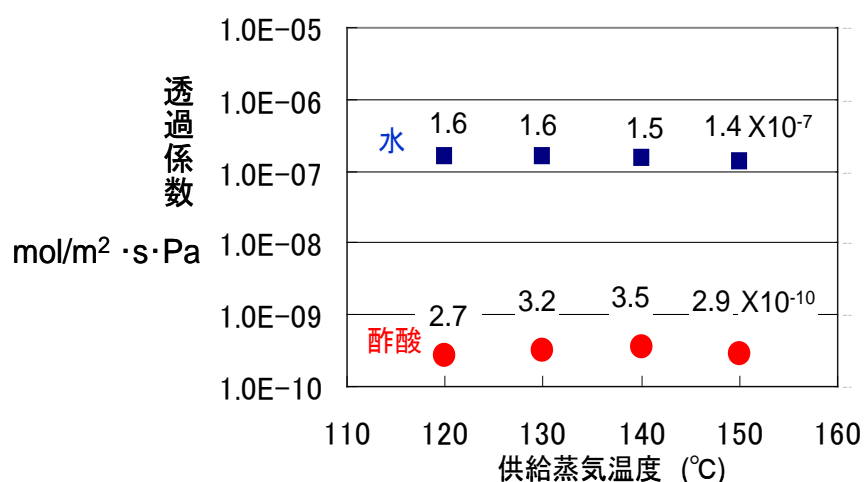


図 2.3.1-30

その結果、120～150°Cの温度範囲において、酢酸透過係数はほぼ一定であり、MOR型ゼオライト膜のこの条件下での安定性と共に、用いたシール材料の劣化による漏れが生じていないことが示された。

実際の連続膜透過分離試験のために、選定したシール材を用いて酸性溶媒の脱水実験を実プロセス条件で1000時間以上実施した。その結果、シールの効果は1000時間以上保持されていたことが確認された。

b. マルチエレメント格納容器設計（最適構造の推定と改良への指標）

膜透過現象のモデル化を実施した。計算ソフトとしてCFXを使用し、膜透過モデル作成の系としては、最初に、データが豊富なA型ゼオライト膜のエタノール/水系の二重管での脱水データを用いて、膜透過のパラメータのフィッティングを実施した。得られた膜透過モデルを使って、三菱化学で通常使用している31本バップル型モジュール

ルの解析モデルを作製し、モジュール内流動状態の可視化および脱水効率の評価を実施した。

さらに膜透過をモデル化し組み込むことにより、本モジュールでの脱水過程のシミュレーションモデルとした。

ゼオライト膜の膜透過モデル

膜透過フラックスは、分圧差に比例する。

$$\text{膜透過フラックス} = K_W (P_W - P^*)$$

水の透過係数 { 温度 \ で低下
 { 水濃度 \ でも低下するが、未考慮
 2次側の水分圧
 1次側の水分圧
 { VP (vapor permeation = 蒸気気化法)なら
 水分圧
 { PV (pervaporation = 浸透気化法)なら
 水蒸気圧

*「ゼオライト膜を応用する装置のプロセス設計」, 池田史郎, 膜, 30 (2005) 239-242
 *” A simple predictive treatment of the permeation process in pervaporation”,
 J. G. Wijmans, R. W. Baker 79 (1993) 101-113

図 2.3.1-31

流動解析モデルの前提は次の通りとした。

流動解析モデルの仮定、前提

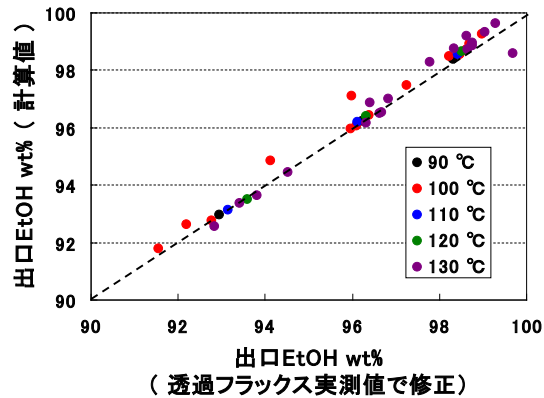
- ① 等温、理想気体近似
- ② ガス側境膜抵抗は、組み込みモデルで表現できる
 (乱流：化学種に対する壁関数利用、層流：濃度分布を解像する)
- ③ エタノールの膜透過は無視できる (2次側は、水 100%)

上記前提の基、流動解析ソフト CFX にモデルを作成した。膜分離のモデル化は、表面フラックスを表面ソースとして与えた。壁面での一方拡散による流速も考慮した。

A 型膜によるエタノール脱水系の二重管単管での脱水データを基に、上記で定義した水の透過係数のチューニングを実施した。

二重管モジュール実験(EtOH- H2O系)を用いた
透過係数のチューニング

チューニング結果 ~出口EtOH濃度~



➡ 実験結果を良好に再現できた。

図 2.3.1-32

ほぼ実験結果を再現することを確認した。チューニング後の水透過係数を図 2.3.1-35 グラフに示す。

二重管モジュール実験(EtOH- H2O系)を用いた
透過係数のチューニング

チューニング結果 ~透過係数~

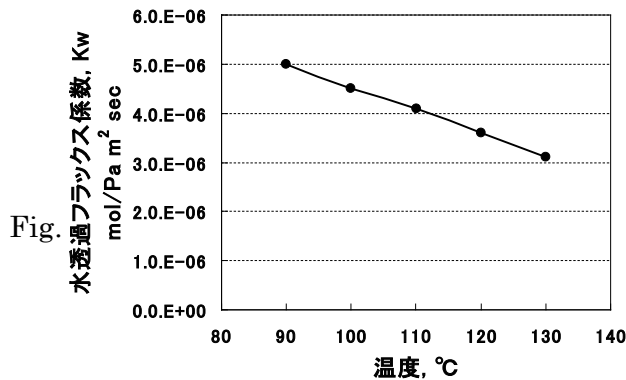
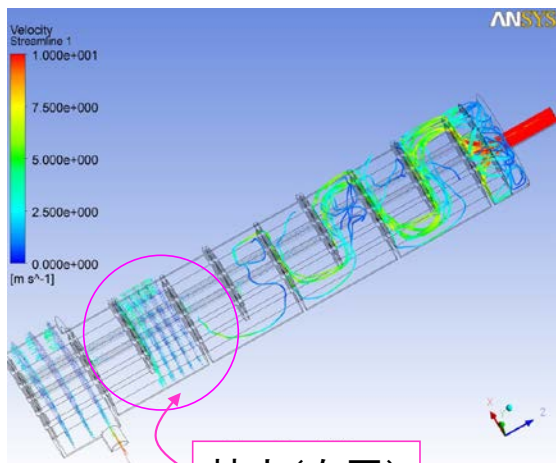


図 2.3.1-33

得られた水透過モデルを使って、マルチエレメント格納容器として、31本のバッフル型モジュールのモジュール内の流動状態および脱水のシミュレーションを実施した。

図 2.3.1-34 は、モジュール内の流動状態の一例を示す。



拡大(右図)

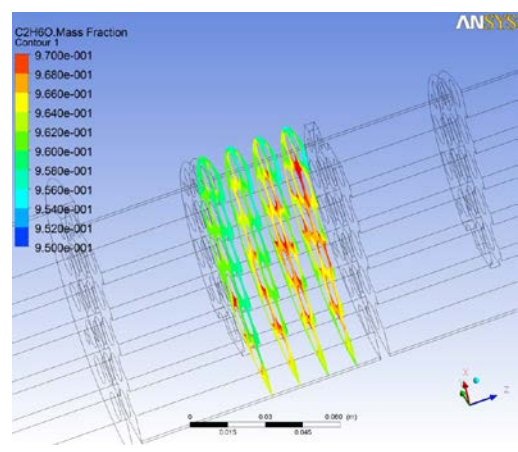


図 2.3.1-34

バップルの計上の適正化のためには、主に次の因子を検討した。1) バップル間隔、2) 膜管の周囲の間隔などである。一例としてある供給量がバップルに流入した条件での供給物質のモジュールの各部における流速分布と流束ベクトルのシミュレーション結果を図 2.3.1-35 に示す。

シミュレーション結果 ～流速分布と流速ベクトル

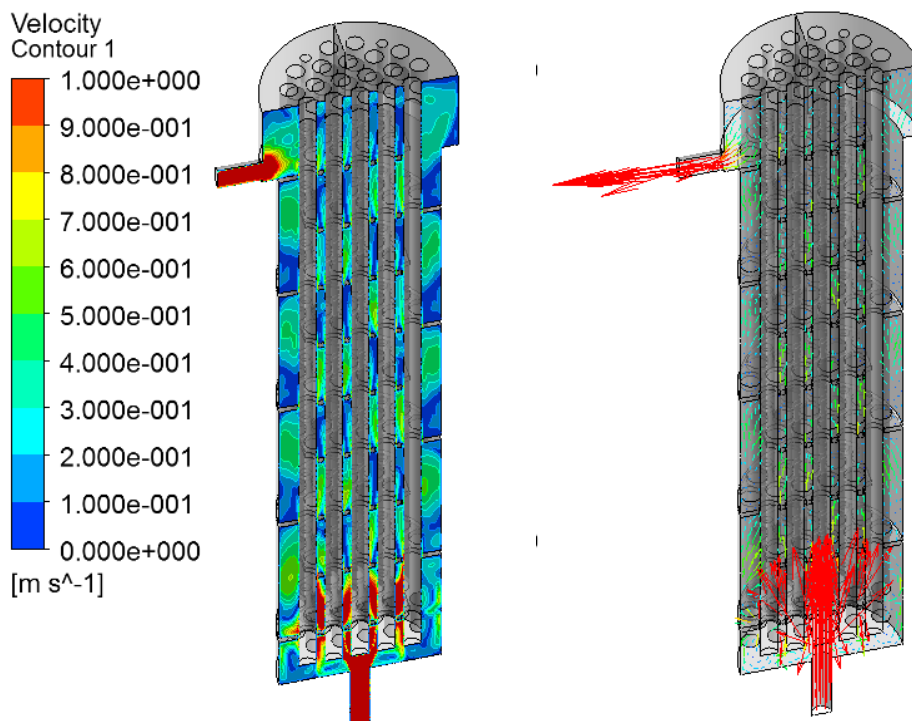


図 2.3.1-35 シミュレーション結果 ～流速分布と流速ベクトル

シミュレーション結果や既存の工業的に実績のあるモジュールの情報などを考察、検討して、開口管状型ゼオライト分離膜の寸法が外径 12mm、長さ 40cm である膜エ

レメントを約 30 本束ねたバッフル型膜モジュールを設計し、作製した。同形状のバッフル型モジュールに、高含水 IPA 脱水用膜である CHA 型ゼオライト膜を装着し、モジュール性能の実測を実施した。作成したモジュールの膜面積は、約 0.4 m²である。

モジュールを用いた性能発揮測定の一例として、高温高压の実プロセス条件下で脱水濃縮実験を PV（浸透気化分離）にて行った。脱水したのは NMP（N-メチル ピロリドン）の高含水水溶液（含水濃度 30wt.%）であり、操作温度は 110°Cである。

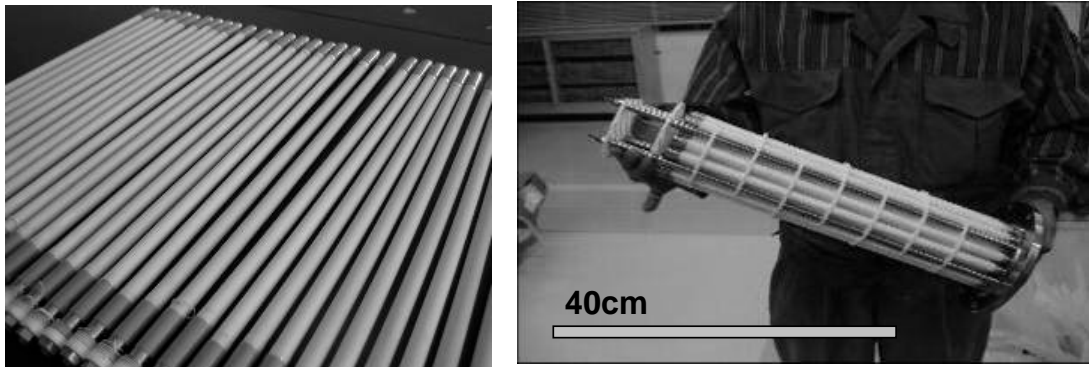
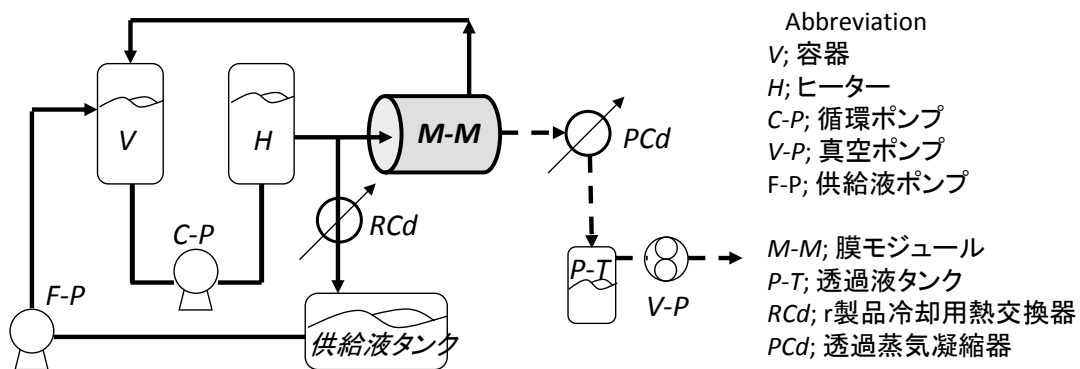


図 2.3.1-36



ゼオライト膜性能評価用の透過分離測定装置

図 2.3.1-37

モジュールに 25L/min の流量を供給した。含水濃度 30wt.%であった NMP 水溶液は NMP 濃度が 99.5wt.%まで脱水濃縮された。供給液組成が水（10wt.%）/NMP（90wt.%）の条件ではバッフルモジュールの透過流束は 5 kg/m²h である。一方、供給液の流動状態が極めて高く（レイノルズ数：17,000-20,000）ゼオライト分離膜表面上の濃度分極の発達が最低の条件での短尺膜（10cm 丈）の 110°C、供給組成水（10wt.%）/NMP（90wt.%）の条件での透過流束は 7.1 kg/m²h である。これは膜の潜在性能である。潜在性能に対して実際にモジュールの透過性能の比率をモジュール効率とここで定義すると、モジュール効率は 70%である。従って、設計したバッフル型モジュールで実際にモジュールを用いて実使用条件下で分離特性の 60%以上を発揮することが実証された。

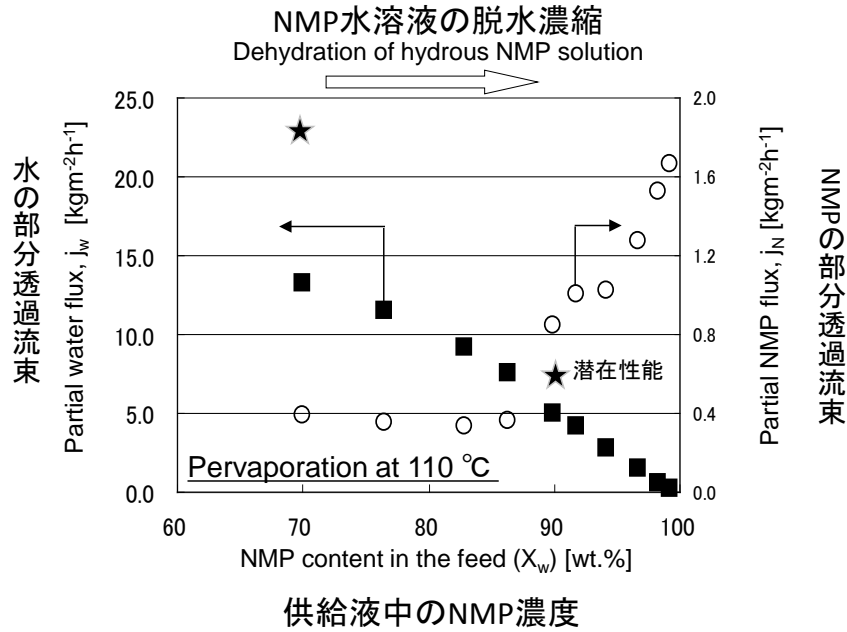


図 2.3.1-28

前例の PV (浸透気化分離) 実験に続き、蒸気透過分離 (VP) 実験においてもモジュール効率を測定した。分離系は水-IPA 系である。VP 測定は 130°C の温度条件、供給蒸気の組成が水 25wt.% / IPA 75wt.% の条件で行った。供給蒸気流量は最大約 85L/h (蒸気透過後の冷却時) まで増加させた。この条件で水の透過度は 1.9×10^{-6} [mol/m² sec Pa] であった。一方、短尺膜で測定された潜在性能は 2.3×10^{-6} [mol/m² sec Pa] であった。従って、モジュール効率は 83% である。これらの結果は蒸気透過分離においても本研究で用いられたバッフル型モジュールは高い効率を持つことが示された。

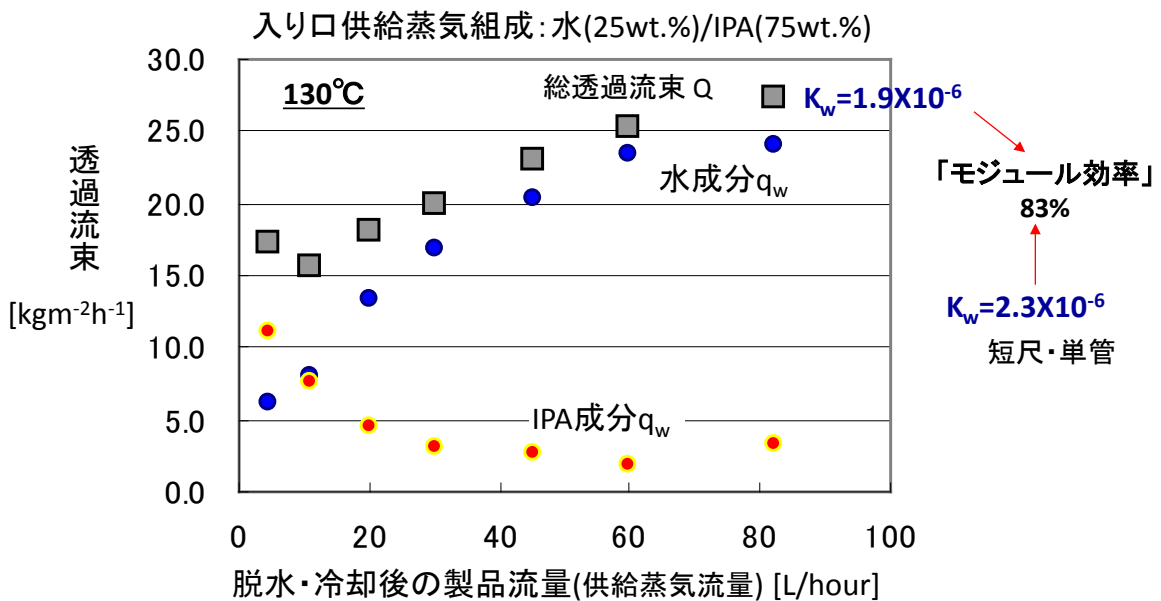


図 2.3.1-39

【成果の意義】

早稲田大学

本成果について、膜透過現象を組み込んだシミュレーションモデルの開発が可能となり、本研究開発のモジュール開発に関する中間・最終目標の達成に利用されている。

日立造船株式会社

モジュール内の流体解析ができるモデルを構築し、実流体試験結果と照合して解析精度に問題ないことが確認された。またそのモデルを使ってモジュール効率 60% 以上のバツフル型モジュールを考案した。さらにシール構造では、あらゆる条件で耐性の高いグラファイト製のパッキンでシール性に問題ないことが確認された。

これらの成果により、膜分離システムにおいて核となる膜モジュールの基本的な特性が把握でき、耐性の高いシール構造を得たことで、色々なプロセスへの適用検討が可能となり、実用化へ向け大きく前進した。また本成果は膜モジュールの設計標準化に向けた情報として有効に活用する。

三菱化学株式会社

モジュールの形状（主にバツフルの枚数、間隔）がモジュールの透過性能に与える影響をシミュレーションした。一方、約 30 本の膜エレメントを束ねたバツフルを作製し、脱水性能を測定、高いモジュール効率で脱水が行われることを明らかにした。シミュレーション結果と実際のモジュールの脱水性能結果は一致し、シミュレーション結果に基づくモジュール設計が有効であることが認められ、さらなるモジュール開発が可能であるとわかった。

【知的財産権の取得】

早稲田大学

なし

日立造船株式会社

特許：1 件

出願名称「分離膜モジュール」（H23 年 8 月 19 日）

三菱化学株式会社

なし

【成果の普及】

早稲田大学

本成果については、本研究プロジェクトにおけるシミュレーション技術の開発に活用し、成果を挙げることによって、普及を図る。

日立造船株式会社

本成果で得られたモジュール構造の基本方針に従って、実際の案件に応じて膜モジュ

ールを設計・製作し、そのモジュールの運転性能の結果と照合してモジュール性能を検証することになるが、こういったプロセスで得られる情報を基に、標準化メニューの整理を行い、見積から設計・製作までの一貫したシステムを構築することで成果の普及を図る。

三菱化学株式会社

約 30 本の膜エレメントを装填したバツフル型モジュールの脱水性能はモジュール効率が 60%をこえることが実験的に示された。

【目標の達成状況】

早稲田大学

単一膜管の一次元並流操作のシミュレーターを開発した。本シミュレーターを用いることで膜分離と蒸留の Hybrid 化を定量的に評価することが可能となった。さらに、膜モジュールの小型化、高性能化を目的として、多チャンネル型基材のシミュレーターを開発した。

日立造船株式会社

本研究開発項目における最終目標である、分離膜自体の特性（透過度、分離係数）の 60%以上を有するモジュール製造のための基盤技術を確立するという点において、透過度については二重管型に対して90%を超える性能を有するバツフル型モジュール構造を考案することができ、二重管型よりも安価なモジュールを提供できる可能性を見出すことができた。また分離係数においても、その係数低下をほとんど招くこと無く、且つ高温・高圧など様々な環境下で使用可能なグラファイトを用いたシール構造を確立することができた。これにより石油化学産業界などで幅広く適用できるシール技術が確立され、その部分のボトルネックは解消されたと考える。

本開発では比較的小容量レベルでのモジュール化開発およびその評価に留まっている。本開発で固めたモジュール構造の基本方針は問題ないものの、モジュールの大型化に適用させた場合には、その性能面でまだ検証が残されており、シミュレーションや実験で検証できるサイズではない。従って、実案件を通じて一つ一つモジュールを設計・製作し、それらの設計と運転性能結果からモジュール構造を標準化するために必要となる基本情報や因子を的確に抽出し、設計と性能検証作業を着実に反復しながら、モジュール設計・製作の標準化を進めていくことが工業的に重要と考える。

三菱化学株式会社

マルチエレメントモジュールの設計のため、モジュール内の流動状態、分離性能発揮の推定などのシミュレーションを行った。その結果、バツフル板を用いたバツフル型モジュールをマルチエレメントモジュールとして採用することとした。40cm丈の膜エレメントを約30本格納する高度脱水用モジュール一式を試作した。そのモジュールを用いて実プロセスの温度条件で溶媒の脱水の実証実験を行った。透過分離プロセスはPV（浸透気化分離）モードとVP（蒸気透過分離）モードの両方で実施した。その結果、いずれ

の分離実施例でもモジュール効率が60%以上であることが示された。

中間目標 (平成23年度末)	最終目標 (平成25年度末)	研究開発成果	達成度
<p>③-2-3-1 管状基材を用いたモジュール化技術</p> <p>・マルチエレメントモジュールを想定し、モジュール化した際に、研究開発項目③-2-1、③-2-2で開発する分離膜性能(透過度、分離係数)を最大限に引き出すためのマルチエレメント格納容器の設計をし、その構造実現に必要な要素技術を見極める。</p>	<p>・研究開発項目③-2-1で開発する分離膜特性(透過度、分離係数)の60%以上を有するモジュール製造のための基盤技術を確立する。</p>	<p><u>早稲田大学</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・シミュレーター完成 ・シミュレーターの基礎部分を構築 <p><u>日立造船株式会社</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・モジュール内の流体解析用モデルを構築し、モジュール効率60%以上のバッフル型モジュールを考案。 ・上記解析モデルと同じモジュールを試作し、実流体試験で解析精度に問題ないことを確認。 ・シール構造では、Cu以外の材質のメタルパッキンは難しいことが判明したが、耐性が高いグラファイト製のパッキンでシール性に問題ないことを確認。 <p><u>三菱化学株式会社</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・高シリカチャバサイト膜約30本をモジュール化し、蒸気透過試験を行った。その結果モジュールでの水透過度(1.9 × 10⁻⁶ mol/(m²・s・Pa))は、1本の膜で発揮する性能(2.3 × 10⁻⁶ mol/(m²・s・Pa))の60%以上であった。 	<p><u>早稲田大学</u></p> <p>○</p> <p>○</p> <p><u>日立造船株式会社</u></p> <p>社</p> <p>◎</p> <p><u>三菱化学株式会社</u></p> <p>社</p> <p>○</p>

【達成度の凡例】 ◎大幅達成、○達成、△一部未達、×未達

2.3.2. 多チャンネル型基材を用いたモジュール化技術

【研究開発の具体的内容】 出典：基本計画（別紙）P16、18

- a. 多チャンネル型基材を格納容器に接続できるよう、使用条件に耐えるシール材料の選定及びその塗布方法を開発する。

中間目標（平成 23 年度末）

使用条件に耐えるシール材料を選定する。

最終目標（平成 25 年度末）

管状型分離膜と同等のシール性能を確認する。

【研究開発成果】

三菱化学株式会社

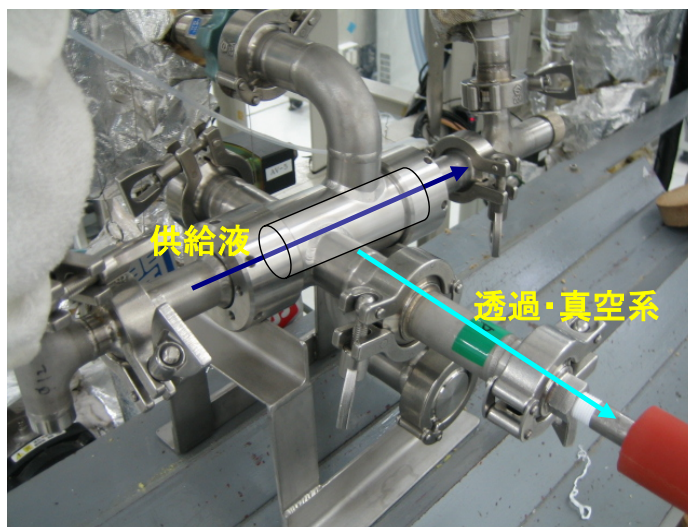
外径30mmΦ（19孔）のセラミックス性多チャンネル型基材を格納できるモジュールを設計し作製した。セラミックス性多チャンネル型基材と金属のモジュールの間隙を閉塞させるためのシールは従来汎用の素材を用いた。ただし、本セラミックス性多チャンネル型基材の形状にあわせて複雑な形状となった。セラミックス性多チャンネル型基材の多孔性の性質を事実上封止した条件で漏洩試験を行った。供給側を実プロセスの高温高圧条件下にし、一方、セラミックス性多チャンネル型基材の透過側を真空状態にした。その結果、開発した技術でのシール方法では、漏洩が実用上問題とならない程度の少量であることが確認された。



ノリタケ殿提供
マルチチャンネル
基材
(外径30mmφ、19
穴)



モジュール外観



モジュールを膜透過分離装置に設置し
シール性の確保を確認している様子

図 2.3.2-1

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

本開発項目において当社は、開発項目③-2-2-2「多チャンネル型セラミックス多孔質基材の開発」において開発された基材の側面および端面をシールする技術を開発する。多チャンネル型基材の場合、分離膜は内管被覆であるため、シール部分はフランジと基材が接合する外管に加え、基材の端面にも必要となる。このため、製膜および使用条件における大幅な強度劣化の生じない端面シール材料の選定およびシール方法の開発を行った。シール方法の具体的なイメージを図 2.3.2-2 に示す。単管の場合、分離膜はチューブの外側に形成され、シールは分離膜側に形成されるため端面からのリークは発生しない。一方多チャンネル型の場合は、分離膜は内側に製膜されるがシール部分となるのは基材の外周面であるため、末端部分でリークを発生させる構造になってしまう。そのため末端部からのリークを防ぐために端面にもシールを形成する必要がある。

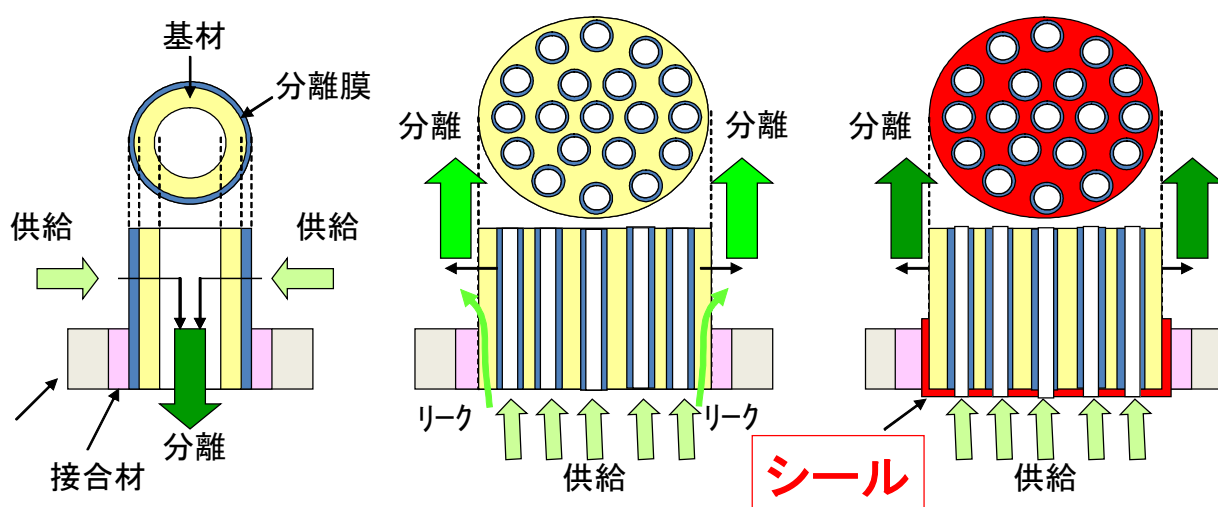


図 2.3.2-2 シール方法の具体的なイメージ

(1) 材料調査および選定

上記目的を達成可能なシール材料の調査・選定を行った。選定に際しては、規則性ナノ多孔体精密分離膜（ゼオライト膜）の製造工程を考慮した。ゼオライト膜の製造工程は概して多孔質セラミックス基材にゼオライト種結晶を担持し、合成溶液の中に浸漬し水熱合成を行う。また合成溶液中にテンプレートを加えた場合、水熱合成後に 500 °C 程度の熱処理を行う。ここでゼオライト種結晶の担持は溶液の pH が 5~8 程度で、水熱合成処理は pH12 以上 100~200 °C 程度で行われる。また、実使用環境での脱水プロセスでは 120 °C 程度 (VP モードの場合) で長時間運転されることが想定される。このように、幅広い pH 領域および温度域での耐久性を達成するためには、高い熱的・機械的・化学的安定性を有する材料を選定することが重要である。

そのため、本研究開発では表 2.3.2-1 に示すような 2 種類のシール材料を選定した。ガラス系のシール材については、水熱合成後にシールを行うことを想定し、シールの際の熱処理でゼオライト膜の特性に影響を与えないように 550 °C 以下の低温でシール可能な低温シールガラスを選択した。選択したガラス粉末を有機溶媒中に有機バインダーとともに分散させたスラリーを作製し、多チャンネル型セラミックス基材末端部にコート、

熱処理しシールした。作製したサンプルの概観を図 2.3.2-3 に示す。ガラススラリーの粘度、コーティング条件の適正化の結果、ピンホール、クラック等の大きな欠陥が無いシールが形成できた。また、末端面でのガスリークテストを行った結果、ゼオライト膜の性能に影響を与えるほどのリークは確認されなかった。一方、有機-無機ハイブリッド材料に関しては耐久性試験およびリーク量の測定の結果高い耐酸性、耐アルカリ性が確認されたが、被膜の強度が弱くスクラッチや衝撃により欠陥が発生する可能性が高いため候補材料から外すこととした。

表 2.3.2-1 多チャンネル型基材用シール材料

	ガラス	有機-無機ハイブリッド材料
特徴	耐熱、耐溶剤性高	耐酸、耐アルカリ、耐溶剤性高
シール温度	450-550℃	200-300℃
シール強度	高い	弱い（柔軟性あり）



図 2.3.2-3 ガラスによる多チャンネル型基材末端部分のシール

(2) シール方法の検討

選定したガラスシール材はアルミナ基材に対して高いシール性を持つ。ただし、ゼオライト膜の製膜は高アルカリ条件下で行われるため、高アルカリ耐久性が必要となるが、本ガラスシール材では高アルカリ耐久性を達成することは困難であると判明した。そのため、ゼオライト膜の分離特性に影響を与えない程度の温度で製膜後にシールを行うことを想定し、ゼオライト膜面に均一にシールする方法の検討を行った。ゼオライト膜として三菱化学社より CHA 型ゼオライト膜の提供を受け、試験を実施した。検討の結果、ガラスのコーティング条件を適正化することで、図 2.3.2-4 に示すような均一にシールする条件を見出した。N₂ を用いてガラスシール面のリークを測定したところ、リークは検出限界 (1×10^{-10} [mol · m⁻² · Pa⁻¹ · s⁻¹]) 以下であり、高いシール性を確認した。

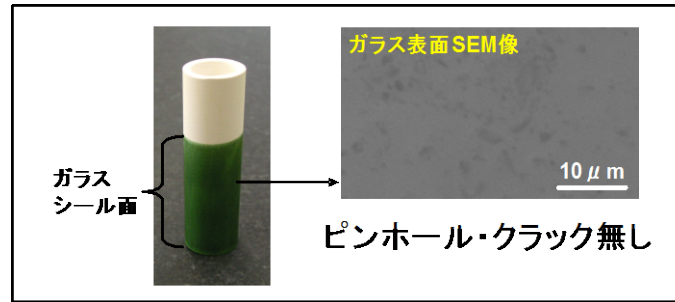


図 2.3.2-4 ガラスによるゼオライト膜面へのシール

(3) シール耐久性の評価

選定したガラスシール材はアルミナ基材およびゼオライト膜面に対して高いシール性を達成できることが確認された。シール材料の製膜・脱水プロセスへの適合性を評価するため、図 2.3.2-5 に示すような脱水膜用シールとして長期使用することを想定した条件にて分離膜へシールを施した構造体の耐久性を評価した。長期使用条件として「水/IPA=1/99(wt%)、150°C、1000 時間、PV モード」での耐久性試験を行い、耐久試験後のリーク評価を行った。結果、 N_2 リーク量は $1 \times 10^{-10} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ 以下であり、長期使用においても安定したシール性能を示すことを確認した。

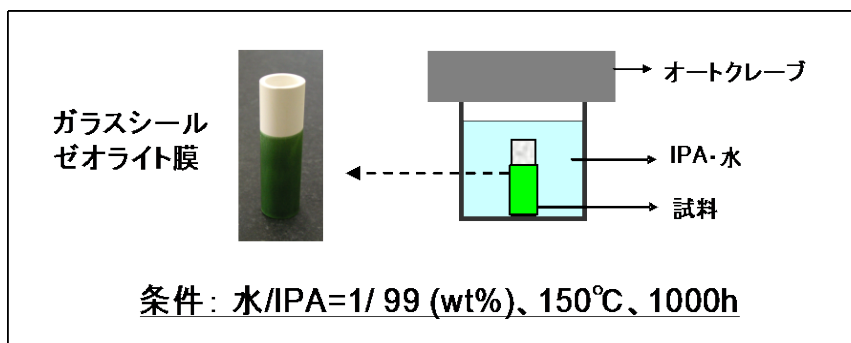


図 2.3.2-5 分離膜へシールを施した構造体の長期耐久性評価

(4) 多チャンネル型基材端面へのシール方法の検討

多チャンネル型基材端面へのシール方法の検討として、内管上にゼオライト膜が製膜された単管へのガラスシール試験を行った。図 2.3.2-6 に示すように、内管にゼオライト膜が製膜される多チャンネル型分離膜を模した膜である。内管製膜タイプのゼオライト膜として三菱化学社より CHA 型ゼオライト膜の提供を受け、試験を実施した。図 2.3.2-7 に示すように両端面をガラスシールし、シール後のゼオライト膜の性能を評価した結果、性能に問題が無いことが確認された。

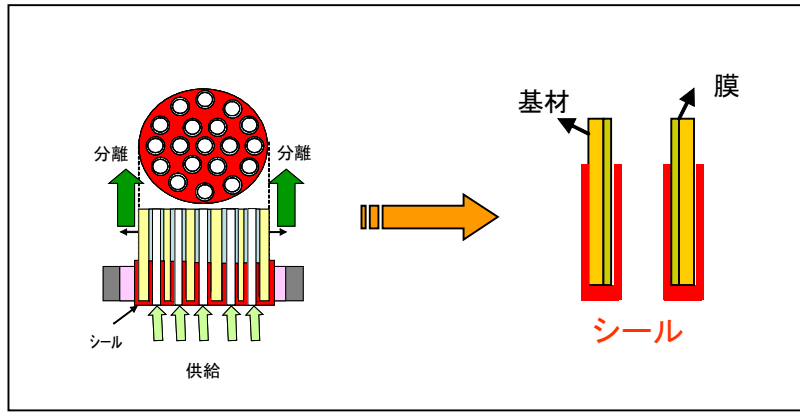


図 2.3.2-6 内管製膜のゼオライト膜へのシール

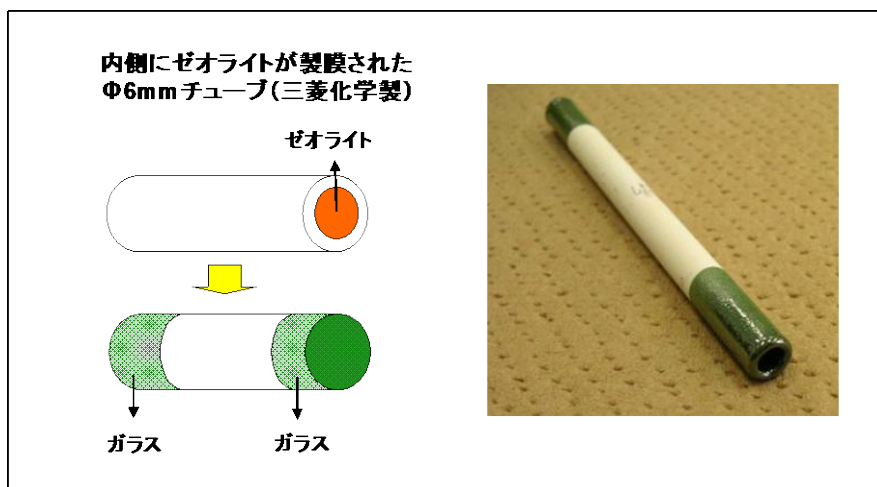


図 2.3.2-7 両端面をガラスシールした内管製膜型ゼオライト膜

千代田化工建設株式会社

平成 22 年度までの多チャンネル基材に関する検討では、単一膜管と同等の性能を得るには、基材の抵抗係数を数分の一から数十分の一に低減させることが必要との結論を得た。

平成 23-25 年度は、多管式分離膜モジュールを対象として、膜透過のモデルを組み合わせて、モジュール内脱水状態の CFD 解析を実施した。検討では、モジュール内部の形状（バッフルと膜管の間の隙間の有無、あるいは隙間の広さが）分離性能に及ぼす影響を評価した。膜透過のモデルは、実験により得られた膜の透過係数を組み込み、平成 22 年度までに作成した境膜抵抗分を組み合わせたモデルとした。その結果、バッフルと膜管の間の隙間の広さが透過性能に及ぼす影響の把握が可能であることが確認され、多管式モジュールの最適構造の計算手法が確立された。図 2.3.2-8 に、モジュールの CFD 解析の例を示した。

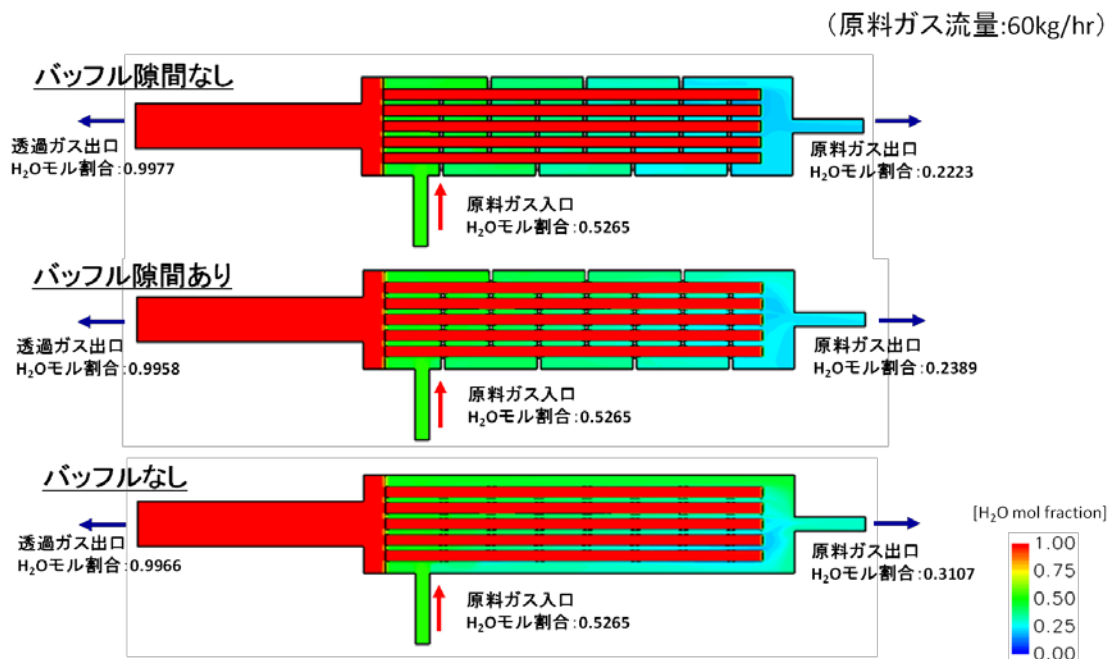


図 2.3.2-8 モジュールの CFD 解析の例 (H₂O のモルフракシオン)

名古屋工業大学

多チャンネル型基材を用いたモジュール化を実用化した際に、基材は他部材との熱膨張差による熱応力や内外ガス差圧によって生じる応力等を受ける。さらにシステムの異常により運転中に冷却されたガスが流入した場合など、急激な温度変化を受けていわゆる熱応力による熱衝撃破壊を引き起こす懸念がある。ここでは、モジュール化した際に懸念される基材破壊のモデルを想定し、モジュール各構成部材の物性を評価した上で、FEM解析や熱応力計算によるシミュレーションを行い実強度と比較することで、多チャンネル型基材の信頼性および長期耐久性についての知見を得ることを目的とした。

(1) ガス差圧により単管多孔質基材に生じる応力の解析

まず多チャンネル型基材の解析を行う前に、比較的簡単なモデルである単管基材においてガス差圧による基材中に生じる応力の解析を行った。図 2.3.2-9 に示したように、単管基材の場合、実使用環境においてはゼオライト分離膜が製膜されている多孔質基材の外側に高圧が負荷されるため、円管の内外に生じる差圧により単管基材中に応力が発生する。ここでは内外圧をうける円筒の応力式を用いて、管内圧を大気圧とし、管外圧を大気圧～10MPa と変化させて解析を行った。解析結果より、多孔質基材中にはいずれの条件においても圧縮応力のみ発生することがわかった。また、常に円管内壁における円周方向応力が最大値を示したため、様々な条件下において解析した最大圧縮応力値（マイナス値）のみを図 2.3.2-10 に示した。内外ガス差圧が増加するほど、また、外径/内径比が小さい、すなわち単管の肉厚が薄いほど大きな応力が発生していくことがわかった。さらに FEM 解析でも同様の解析結果が得られることを確認した。実使用環境条件下における最大応力値は多孔質基材圧縮強度の 1.5%程度であり実用上問題ないことがわかった。

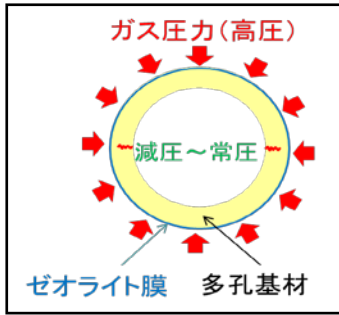


図 2.3.2-9 ガス差圧を受ける円管基材

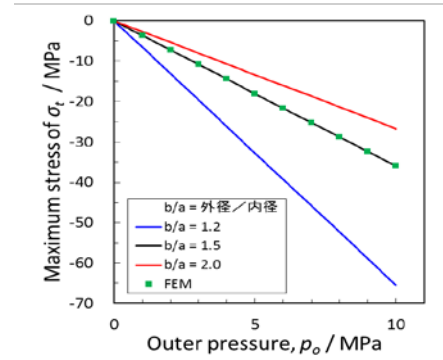


図 2.3.2-10 ガス圧と最大応力値の関係

(2) ガス差圧により多チャンネル型基材に生じる応力の解析

多チャンネル型基材ではゼオライト分離膜が製膜される基材孔内側が高圧となる。ここでも図 2.3.2-11 に示したように基材外部を大気圧として基材孔内のガス圧を大気圧～10MPaに変化させた場合の応力分布についてFEM解析を行った。基材物性データはd970多孔体、外径30mm、穴数37、穴径3.0mmを用いた。解析結果より、基材中にはいずれの条件においても引っ張り応力のみが発生し、特に基材中心部の孔内周壁で高くなることがわかった。図 2.3.2-12 に各ガス圧における最大応力値を示した。ガス圧の上昇とともに単調に増加し、ガス圧1MPaにおいて5MPa、10MPaで45MPaとそれぞれ多孔基材の破壊強度である53.3MPaの9%、83%程度であった。通常、モジュールの運転時のガス圧は1MPa以下であり、多チャンネル型基材の実用上問題の無いことがわかった。

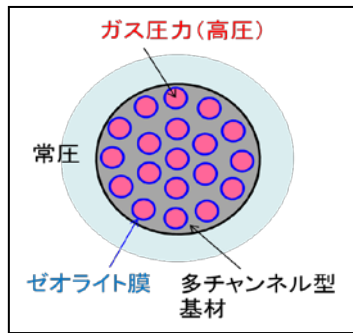


図 2.3.2-11 ガス差圧を受ける多チャンネル基材の応力解析モデル

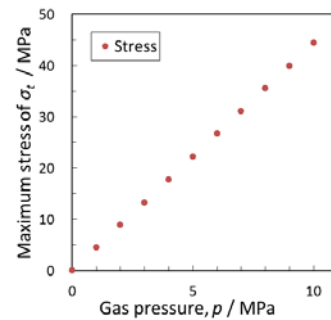


図 2.3.2-12 ガス圧と最大応力値の関係

(3) 孔内急冷時に多チャンネル型基材に発生する熱応力の評価

実環境使用下における異常事態を想定し、図 2.3.2-13 に示すように135℃にて動作中の分離膜モジュールの多チャンネル型基材の孔内に突発的に20℃のガスが流入した場合の基材中の過渡的熱応力変化を解析した。流体ガスと基材表面との間の熱伝達係数 h は100もしくは1000 $\text{W/m}^2\text{K}$ を用いた。熱伝達係数とは固体と流体間の熱の移動能力を表す数字であり、流体の速度や圧力等で変化する。参考として、流れている気体と固体表面との熱伝達係数は約10～300 $\text{W/m}^2\text{K}$ である。図 2.3.2-14 に示すように基材中の最大

熱応力は急冷初期に急激に上昇した後ほぼ一定値に収束した。基材外周部では圧縮応力、基材中心部で引っ張り応力が発生し、孔の内周壁において高い値となった。最大応力値は熱伝達係数が大きくなると上昇していくが、ガスの熱伝達係数としては過剰に見積もった値である $1000 \text{ W/m}^2\text{K}$ においても最大 7MPa 程度であり、多孔基材の破壊強度の 13% 程度に留まることから熱衝撃破壊を生ずる可能性は低いことがわかった。

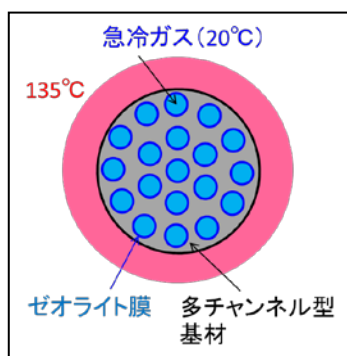


図 2.3.2-13 急冷ガスを受ける多チャンネル型
基材の熱応力解析モデル

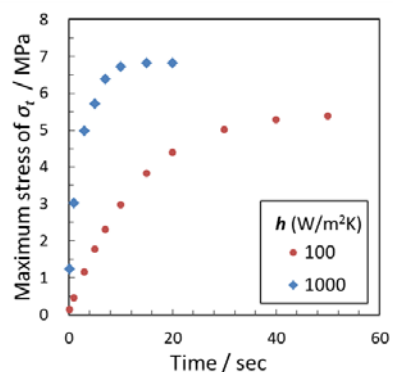


図 2.3.2-14 急冷時の最大
熱応力の時間変化

(4) シールガラスの物性評価および耐久性評価

多チャンネル型基材を用いたモジュール化を実用化するには、基材端面のシール技術が重要となる。使用時においてシール部が破損する場合にはシール材自体の強度に加え、基材とシール材との界面強度およびシール形成時の残留応力などが影響することが考えられる。これらはシール材料の基礎物性や部材形状に依存して大きく異なることが予想される。そこで、ここでは今後の実用化に向けた開発に向けて、シール材料の基礎物性評価および、FEM解析によるシミュレーションを行うことでシール部の長期耐久性についての知見を得ることを目的とした。

ノリタケにて開発されたシールガラスについて強度、弾性率、熱伝導率、熱膨張率を測定した結果を表 2.3.2-2 に示した。各測定方法は多孔基材と同様の測定方法が適応できることがわかった。またシールガラスの長期耐久性評価では、脱水処理環境を模擬した IPA99% 中 150°C にて 1000 時間のオートクレーブ処理を行った試験片の重量および強度変化を測定した。図 2.3.2-15 に処理時間によるシールガラスの強度および重量変化を示した (n は試験片本数)。試験片の重量減少および曲げ強度の低下は見られず、この環境条件においてシールガラスの劣化は起こっていないことがわかった。

表 2.3.2-2

シールガラスの物性測定結果

破壊強度	55 MPa
弾性率	58 GPa
熱伝導率	2.5 W/mK
熱膨張率	$8.5 \cdot 10^{-6}/K$

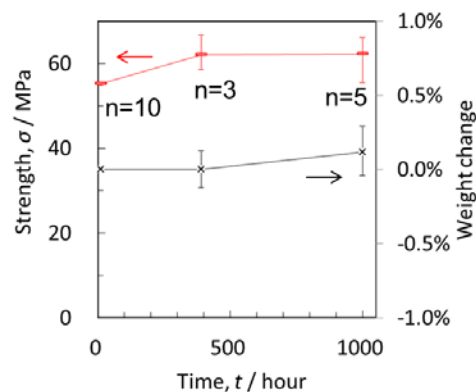


図 2.3.2-15 シールガラスの重量・強度変化

(5) シールガラスの残留応力および急冷熱応力評価

多チャンネル型基材の端面にガラスを使用してシールをした場合に、ガラスシール内部において多孔質基材とガラスシール材との熱膨張差に起因する残留応力が発生することが予測される。また、多孔質基材と同様に、突発的な急冷を受けることでガラスシール部にも熱衝撃破壊が起こる懸念がある。ここでは図 2.3.2-16 に示したように、135°Cにて動作中のガラスシールされた多チャンネル型基材の孔内に突発的に 20°Cのガスが流入した場合のガラスシール部の過渡的熱応力変化を FEM にて解析した。シール部の応力は局所的に大きくなるため、解析は多孔質基材において高い応力が発生した孔内周壁付近について行った。また、シール作製時に発生するガラスシール中の残留応力も同時に解析に考慮した。シール厚さは 0.1 もしくは 0.2mm とし、流体ガスと基材表面との間の熱伝達係数 h は 100 もしくは 1000 W/m²K とした。図 2.3.2-17 の FEM 解析結果に示したように、赤色の部分である基材の孔内壁面および端面におけるガラスシール部に引っ張り応力が発生していた。この応力はほとんどがシール作製時の残留応力となっており、急冷による熱応力は常に 1MPa 以下の値となっていた。図 2.3.2-18 に各解析条件における最大応力値の温度変化を示した。急冷により発生する分の熱応力が小さいため、熱伝達係数の違いによる応力の差がほとんど無いことがわかる。残留応力はシールガラスの屈伏点 370°Cで 0 と仮定しており、冷却されて室温まで低下するに従って基材との熱膨張差により増大していくことがわかる。また、シール厚さが薄くなると残留応力値は増大した。本解析条件における最大応力値 14.5 MPa はシールガラスの破壊強度値 (55MPa) の約 26%程度でありシールガラスの実用上問題ないことが明らかとなった。

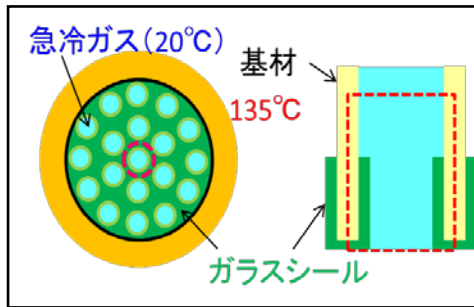


図 2.3.2-16
急冷ガスを受けるガラスシールの熱応力解析モデル

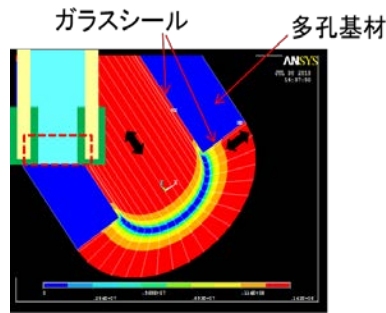


図 2.3.2-17
ガラスシール部の応力解析

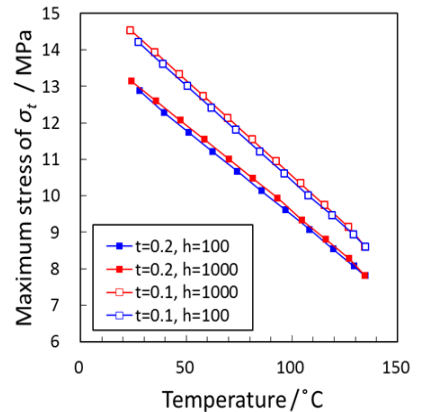


図 2.3.2-18
ガラスシール部の最大応力値の温度変化

(6) 多孔質基材のモジュール化により発生する応力の解析

実使用環境において、分離膜モジュールの多孔質基材中には、他の構成部材（金属配管、シール材料等）の熱膨張収縮に伴い応力が発生し、熱応力が多孔質基材の強度を超えると破壊が起こる可能性がある。図 2.3.2-19 示した応力発生に関わる各構成部材の物性値を見ると、多孔質基材の物性値はシールガラスとは比較的近い値となっているが、金属配管および O-リングとは大きな差がある物性が存在していることがわかる。この物性のミスマッチが大きいくほど応力の値は高くなることが予想される。以上のことを勘案した 2 つのモジュール解析モデルを構築して、各モジュールが 135°C から 35°C に冷却された場合の応力分布解析を FEM により行い多孔質基材破壊強度と比較した。円管多孔質基材の両端にガラスシールを介して金属配管部材で固定された面に保持した場合を想定した解析モデル 1 を図 2.3.2-20 に示した。多孔質基材、金属配管およびガラスシールの熱収縮により円管多孔質基材全体に発生する応力を解析した。解析結果より、片側だけを固定面とした場合には応力は発生しなかったが、両端を固定した場合には、主に金属配管の収縮が大きいいため円管基材の長手方向に引っ張り応力が生じていた。

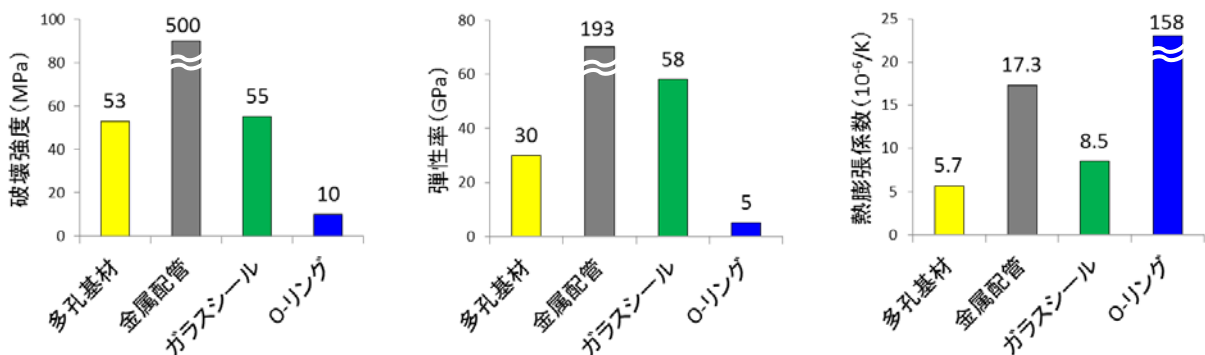


図 2.3.2-19 分離膜モジュールを構成する各部材の物性値
(左) 破壊強度 (中) 弾性率 (右) 熱膨張係数

図 2.3.2-21 に管長および円管内外径を変化させた時に円管中央部に発生する引っ張り応力値を示す。ここでは金属配管およびガラスシール部の寸法は同じとしているため、多孔質基材の長さが短くなるほど、基材の径が小さくなるほど相対的な収縮量が増大するため発生する応力が大きくなっていくことがわかった。本解析条件での最大応力値は 22.7MPa であり破壊強度値の 40%程度であることがわかった。また、ガラスシールの代わりに O-リングシール（バイトン製）を用いた場合の解析モデル 2 を図 2.3.2-22 に示した。高温において長期間使用された O-リングが多孔質基材に固着した場合を想定し、冷却時において固着部分に発生する局所熱応力を解析した。図 2.3.2-23 に示したように、解析モデル 1 と同様に両端を固定した場合には、O-リングの収縮が大きいいため基材との固着部分に引っ張り応力が生じ、温度の下降とともに増大していくことがわかった。またこの応力は管の肉厚が厚い程大きくなった。約 25°C 程度の温度降下においても、発生する最大応力値が多孔質基材の破壊強度値に達することがわかった。以上のように物性が大きく異なる他部材との間では比較的大きな応力が発生するため、モジュール設計時には部材選択や固定方法を考慮する必要があることが示唆された。

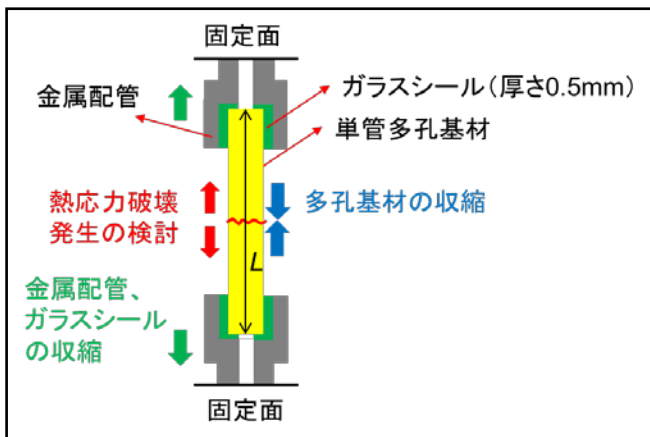


図 2.3.2-20
管長手方向における熱応力発生モデル
(解析モデル 1)

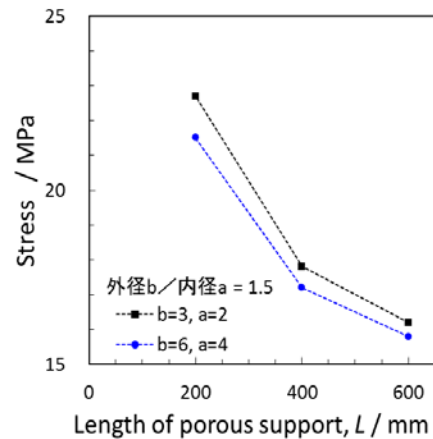


図 2.3.2-21
管長および円管内外径を変化させたときに円管中央部に発生する熱応力

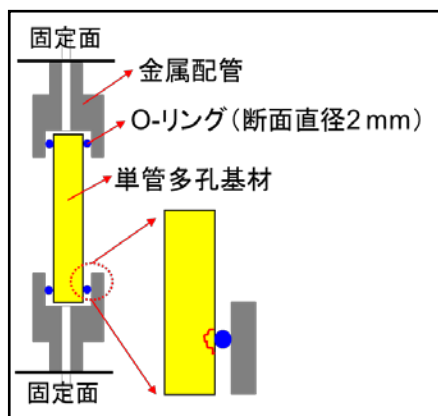


図 2.3.2-22
O-リング部での熱応力発生モデル
(解析モデル 2)

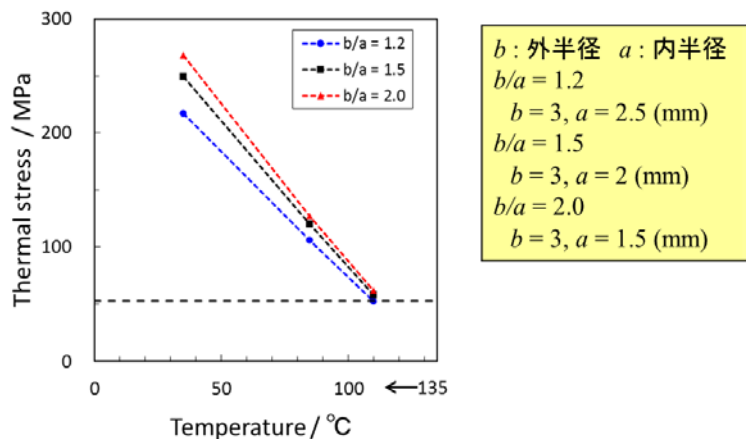


図 2.3.2-23
管肉厚および温度を変化させたときの最大応力

【成果の意義】

三菱化学株式会社

分離膜用の多チャンネル型基材を格納するモジュールを設計し、またシール技術を開発し、分離膜をコンパクト化できるための基礎技術を開発した。

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

分離膜用の多チャンネル型基材において重要な要素技術であるシール技術を開発し、分離膜のコンパクト化に貢献できる技術を開発した。

千代田化工建設株式会社

多チャンネル型基材に関しては、流動解析モデルを確立し、それを用いた多チャンネル型基材の要求性能の明確化、さらには格納容器の最適化検討が可能となっている。

また開発した膜分離解析モデル・シミュレータ、膜モジュール・シミュレーターを、膜エレメント設計の最適化や膜分離モジュール化技術の最適設計支援に供することができる。

これら開発成果を組み合わせることにより、本膜分離の開発技術の実用化において非常に有用なツール、指針を提供することとなり、本技術の実用化の加速に大きく資するものである。

名古屋工業大学

- ・有限要素法による解析法を確立したことで、様々なシール材料をシミュレートした評価が可能となる。

【知的財産権の取得】

三菱化学株式会社

なし

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

なし

千代田化工建設株式会社

なし

名古屋工業大学

なし

【成果の普及】

三菱化学株式会社

管状型膜エレメントに比較して、モジュールの体積に対する膜面積の大きい多チャンネル型基材を用いた分離膜をモジュール化する基礎技術を開発したことは、長尺の多チ

チャンネル型基材の実用への技術開発促進に波及効果を及ぼす。

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

なし

千代田化工建設株式会社

本検討にて開発される流動解析・シミュレーション技術と、それを用いた多チャンネル型分離膜、格納容器の最適化、あるいは膜分離解析モデル・シミュレータの開発、膜モジュール・シミュレータの開発により、本開発プロジェクトの実用化の加速につながるのと同時に、検討・開発により得られた知見や成果を類似の分離系へ拡張・展開することにより、この分野におけるさらなる省エネを実現するものとなる。またさらに、類似の技術開発の促進にもつながる。

名古屋工業大学

得られた研究結果および知見をもとにノリタケと連名で国内外の学会にて研究発表を行った。

【目標の達成状況】

三菱化学株式会社

多チャンネル型膜部材の開発においては、直径30mmの円筒型多チャンネル型素材が格納できる新規支持体用モジュールを設計・購入し、シール部の開発を行った。そのシール材とシール方法を用いて直径30mmの円筒型多チャンネル型素材とモジュールの間隙を封止する技術を開発した。

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

使用条件に耐えるシール材料を選定・評価し、単管型分離膜と同等のシール性能を確認した。

千代田化工建設株式会社

CFD 技術を用いて、多チャンネル型基材を用いたモジュールあるいは多管式の膜分離モジュールの格納容器内の流動解析を行うことにより、流れや容器構造の最適化を行うための評価手法・計算手法を確立した。本技術は、今後の実用化に当たってのモジュール設計に活用されることとなり、実用化に不可欠なものである。

名古屋工業大学

- ・有限要素法を使用することで、モジュール構成時の応力解析が可能となり、シール材料の選定への評価技術を確立できた。
- ・シール材料の脱水環境時の長期安定性の評価手法を確立した。

中間目標 (平成 23 年度末)	最終目標 (平成 25 年度末)	研究開発成果	達成度
<p>③-2-3(2) 多チャンネル型基材を用いたモジュール化技術</p> <ul style="list-style-type: none"> 使用条件に耐えるシール材料を選定する。 	<ul style="list-style-type: none"> 管状型分離膜と同等のシール性能を確認する。 	<p><u>三菱化学</u></p> <ul style="list-style-type: none"> 直径 31mm、長さ 10cm の 19 孔多チャンネル基材を格納するモジュールとシール機構と材料を設計・検討し、モジュールを製作した。試験を実施し、シールが機能していることを確かめた。 <p><u>ノリタケカンパニーリミテド</u></p> <ul style="list-style-type: none"> 使用条件に耐えるシール材料を選定・評価し、管状型分離膜と同等のシール性能を確認した。 <p><u>千代田化工建設</u></p> <ul style="list-style-type: none"> 多チャンネル型基材に関して流動解析モデルを確立し、それを用いた多チャンネル型基材の要求性能の明確化、さらには格納容器の最適化検討を可能とした。 膜分離解析モデル・シミュレータ、膜モジュール・シミュレーターを確立し、膜エレメント設計の最 	<p><u>三菱化学</u></p> <p>○</p> <p><u>ノリタケカンパニーリミテド</u></p> <p>◎</p> <p><u>千代田化工建設</u></p> <p>◎ 十分に目標は達成した</p>

		<p>適化や膜分離モジュール化技術の最適設計支援に利用可能とした。</p> <p><u>名古屋工業大学</u> a.有限要素法を使用することで、モジュール構成時の応力解析が可能となり、シール材料の選定への評価技術を確立できた。</p> <p>b.シール材料の脱水環境時の長期安定性の評価手法を確立した。</p>	<p><u>名古屋工業大学</u> a.○</p> <p>b.○</p>
--	--	---	--

【達成度の凡例】 ◎大幅達成、○達成、△一部未達、×未達

2.3.3. 膜分離解析モデル・シミュレーターの開発

【研究開発の具体的内容】 出典：基本計画（別紙）P16、18

膜のモジュール化技術を支援するための膜分離解析シミュレーターの開発のため、規則性ナノ多孔体分離膜の分離膜特性（透過度、分離係数）を定量的に表現するための数学モデルの導出、分離膜特性の透過分離挙動の解析シミュレーターの開発、膜モジュールシミュレーターの開発、膜モジュール設計手法と設計ツール等の開発を行う。

中間目標（平成 23 年度末）

- ・分離膜の簡易的な 1 次元モデル・シミュレーターを開発する。
- ・膜モジュールシミュレーター開発のベースとなる 3 次元解析用モデルを開発する。

最終目標（平成 25 年度末）

- ・膜モジュールの設計手法を開発し、設計ツールを開発する。
- ・管状型膜モジュールシミュレーター及び多チャンネル型膜モジュールシミュレーターを開発する。

【研究開発成果】

千代田化工建設株式会社

平成 21-22 年度は、3 次元 CFD シミュレーターのプロトタイプとして、単一膜管対象のシミュレーターの開発を行った。またこれを用いて、実験装置の CFD 解析や長尺膜(1 m 長膜)の解析を行うことにより、解析結果の妥当性や計算効率の確認を行い、さらに、計算時間短縮を目的としたメッシュ分割の最適化検討を行った。その結果、以降の検討に十分利用できることを確認した。

平成 23-25 年度は、単一膜管の膜透過流束モデルにおいて、原料側の境膜抵抗のモデル化を行った。さらに水および IPA のゼオライトへの吸着について、それぞれの成分に異なるタイプの吸着モデルと適用することによりモデルの改良を行い、ラボで取得されたデータを基にしてパラメータ同定を行った。その結果モデルによる計算精度が向上し、膜モデルのシミュレーターとして確立した。このモデルを CFD と組み合わせることにより、モジュールの最適設計を可能とした。

【成果の意義】

千代田化工建設株式会社

膜エレメント設計の最適化や膜分離モジュール化技術の最適設計支援を行うための膜透過分離解析シミュレーターとして完成させることにより、本開発プロジェクトの実用化において非常に有用なツールとなり、実用化の加速に資するものである。さらにここで開発したシミュレーターは、膜の透過における抵抗や選択性に関して理論的考察を交えて構築したものであるため、その基本的考え方は本プロジェクトで対象とした系（IPA－水、酢酸－水）に限らず広く展開・適用することができるものであり、今後の膜分離技術の開発・改良に資するものである。

【知的財産権の取得】

千代田化工建設株式会社

なし

【成果の普及】

千代田化工建設株式会社

本検討にて開発される解析・シミュレーション技術により、本開発プロジェクトの実用化の加速につながるとともに、類似の系への拡張・展開することにより、それら技術開発が促進される。

【目標の達成状況】

千代田化工建設株式会社

単一膜管の3次元モデルを構築し、シミュレーターを開発した。これは、本プロジェクトの実用化において非常に有用なツールとなり、実用化の加速に資するものである。また、開発において取得した解析・シミュレーション技術は、本プロジェクトの実用化の加速につながるとともに、類似の系への拡張・展開することにより、それら技術開発が促進につながるものである。

中間目標 (平成 23 年度末)	最終目標 (平成 25 年度末)	研究開発成果	達成度
③-2-3-3 膜分離解析モデル・シミュレーターの開発 ・分離膜の簡易的な1次元モデル・シミュレーターを開発する。 ・膜モジュールシミュレーター開発のベースとなる3次元解析用モデルを開発する。	・膜モジュールの設計手法を開発し、設計ツールを開発する。 ・管状型膜モジュールシミュレーター及び多チャンネル型膜モジュールシミュレーターを開発する。	<u>千代田化工建設株式会社</u> ・分離膜開発およびそのモジュール化を支援するためのツールとして、分離膜の分離特性(透過度、分離係数)を定量的に表現するための数学モデルを構築し、膜分離解析モデル・シミュレーターを開発した。	<u>千代田化工建設株式会社</u> ◎ 十分に目標は達成した

【達成度の凡例】 ◎大幅達成、○達成、△一部未達、×未達

2.4. 試作材の実環境評価技術の開発

2.4.1. 実環境評価検討

【研究開発の具体的内容】 出典：基本計画（別紙）P16、19

- a. 分離膜モジュールを、実稼動しているイソプロピルアルコール製造プラントの蒸留塔に付設し、イソプロピルアルコールと水の混合実流体で分離試験をし、実用化技術の確立に向けての課題を抽出する。その際、分離流体の組成、単位面積あたりの処理量、モジュールの差圧等の実用化技術の開発に必要なデータを集める。
- b. 連続運転試験に必要な監視・データ記録システムを構築し、上述のデータを収集する。
- c. 得られたデータを基に、プロセスシミュレーションを用いて分離プロセスを設計する。

中間目標（平成 23 年度末）

- ・ 開発する分離膜モジュールの性能を十分に引き出せるサイズを確定し、配置場所、流体の流路方向、気体状態を維持するための効率的な保温、液体発生時の対策等を考慮し、モジュールの製造とリンクさせた実環境試験フローを設計する。

最終目標（平成 25 年度末）

- ・ 200 時間連続運転によるモジュールの耐用性能評価を可能とするシステムを開発し、実用化のための技術課題を抽出する。
- ・ プロセスシミュレーションにより、膜分離システムを組み込んだ分離プロセスを提案する。

【研究開発成果】

早稲田大学、J X 日鉱日石エネルギー株式会社、日立造船株式会社、三菱化学株式会社

(1) 研究開発項目の概要

IPA 用脱水分離膜の実用化技術を確立するために、本プロジェクトで開発した IPA 用脱水分離膜モジュールを、実稼動している JX 日鉱日石エネルギー(株)川崎製造所の IPA 製造装置の蒸留塔に付設し、IPA と水の混合実流体で分離試験を行い、実用化技術の確立に向けて課題を抽出した(図 2.4.1-1)。

平成 21、22 年度に実環境条件下で膜モジュールの透過分離性能試験を実施するための実験装置に関する検討を JX 日鉱日石エネルギー(株)が実施し、平成 22 年度から 24 年度にかけて実験装置の設計、川崎製造所における工事日程の検討を学校法人早稲田大学と JX 日鉱日石エネルギー(株)が共同で実施した。また、実用化技術の開発に必要なデータを監視、記録するシステムを構築した。

平成 24 年度に試験装置の製作を JX 日鉱日石エネルギー(株)の協力のもと学校法人早稲田大学が実施し、平成 24、25 年度に三菱化学(株)および日立造船(株)が製作した各種モジュールを用いた膜モジュールの透過分離性能試験を実施した。

	平成21	平成22	平成23	平成24	平成25
1. 実環境評価装置の設置法検討 ・設置箇所の検討 ・設置に伴う法対応 ・実プラントとの接続検討	↔				
2. 実環境評価装置の設計 ・膜モジュール交換簡略化 ・装置フロー大枠策定 ・装置詳細フロー検討 ・データ監視・記録システム		↔			
3. 実環境評価装置の作製・設置				↔	
4. 実環境評価試験					↔

図 2.4.1-1 実環境評価検討内容

(2) 実環境評価装置の設置法検討

a. 実証試験装置の設置箇所の検討

実証試験装置は IPA 製造プラントエリア内に設置する必要がある。そこで、JX 日鉱日石エネルギー(株)川崎製造所内で設置場所の検討を行い、IPA 製造プラントの脱水塔脇に設置することとした (図 2.4.1-2)。

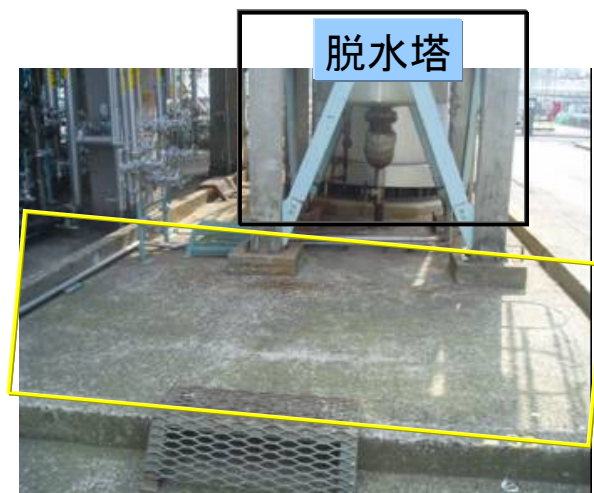


図 2.4.1-2 実証試験装置の設置箇所

b. 実証試験装置設置に伴う法対応の検討

実証試験装置の設置に伴い、該当する法律を調査した。その結果、実証試験装置を製造所の危険物製造エリア内に設置するために、消防法に適した装置にする必要があり、制御盤も含めすべてを防爆構造の検定品にすることが必須であることを確認した。

c. 実プラントと実証装置の接続箇所の検討

IPA 製造プラントのプロットプランを基に、実証試験装置への枝出し位置を検討し

た。その結果、共沸塔（C-6）と脱水塔（C-9）間より試験原料を枝出し、共沸塔の上流へ戻すこととした(図 2.4.1-3)。さらに、試験液をスロップとして燃料化できるラインも設置することとした。

IPA 製造プラントにおける実証試験装置の配置を図 2.4.1-4 に示す。

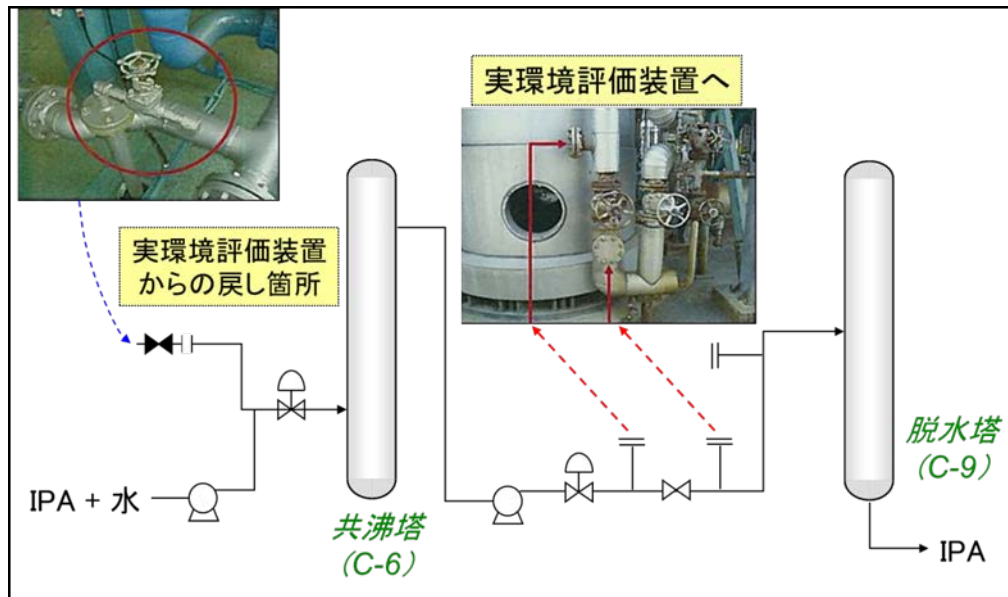


図 2.4.1-3 IPA 製造プラントからの枝出し箇所

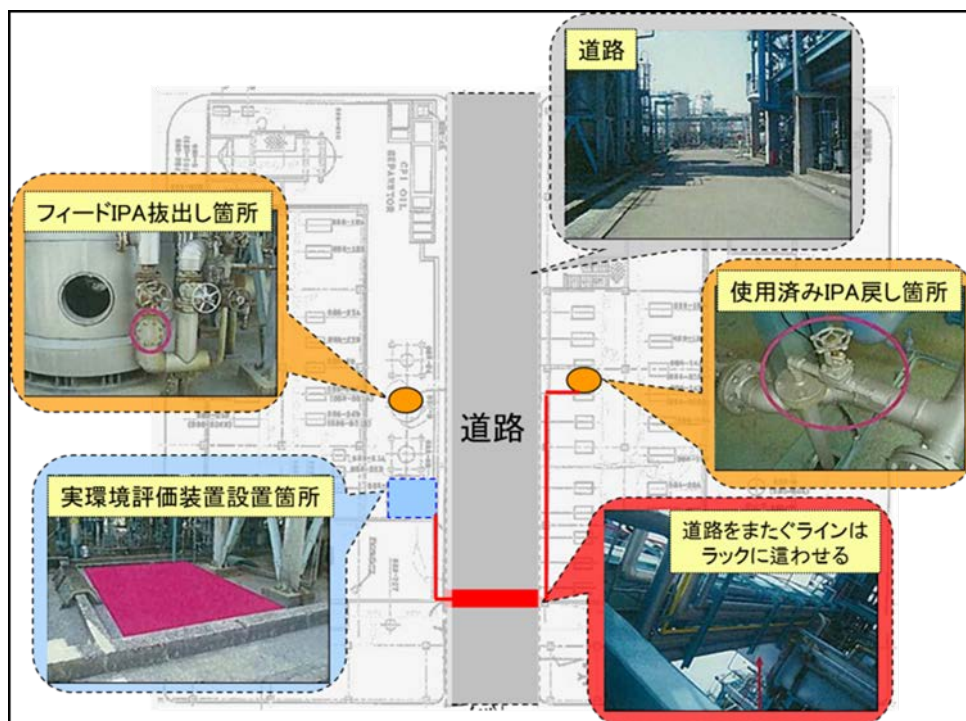


図 2.4.1-4 IPA プラントにおける実証試験装置の配置

(3) 実環境評価装置の設計

a. モジュール交換簡略化検討

実証試験では膜分離モジュールを 200~400 時間程度で交換し、様々な膜分離モジュールでの長期運転が計画された。膜分離モジュールを縦型にした場合、高さ 1.5m 付近で作業することになる。工場内での高所作業は作業が煩雑になるため、膜分離モジュールは横型とした。また、膜分離モジュールと配管の接続箇所をカップラとすることで交換を簡略できる可能性があるが、カップラの設置によりわずかな差圧が発生し、性能への影響が懸念との意見があり、取りやめた。

b. 実証試験装置フロー大枠の策定

各検討項目を踏まえ、実証試験装置フロー概略を策定した (図 2.4.1-5)。フィードには IPA 以外に水を引き回す計画とした。これは、千代田化工(株)殿の試算により、共沸塔を加圧ストリッパー等に変更して、共沸組成 (水濃度約 12mass%) ではなく、水濃度を 35mass% 程度の組成として膜モジュールにフィードすることでメリットが得られる可能性が出てきたため、水濃度 35mass% 程度での実証試験を行う可能性を考慮したものである。

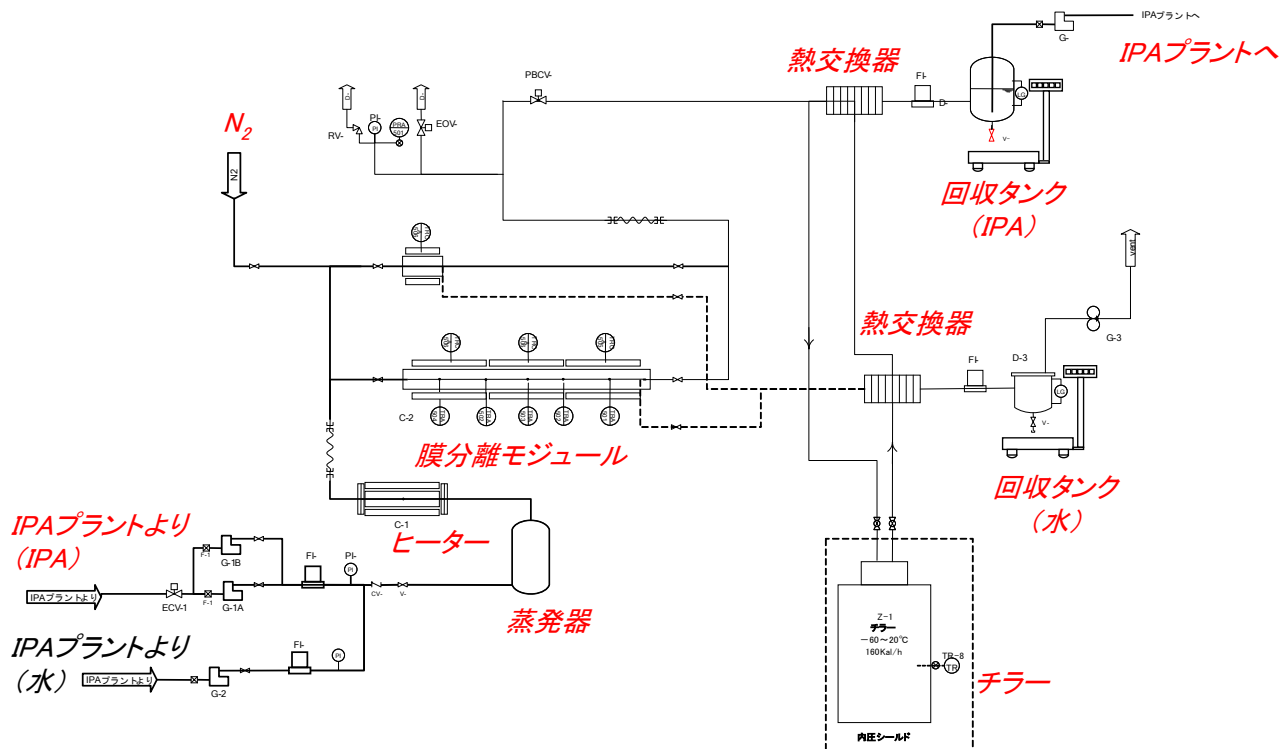


図 2.4.1-5 実証試験装置フロー概略図

c. 実環境評価装置の詳細設計

概略フローを基に、平成 23 年度に詳細設計を実施した (図 2.4.1-6)。分離膜の性能を把握するためには、分離膜 1 本で評価が可能であるが、実際の製品 IPA のように純度が 99% を超えるような条件での評価を行うためには、数 10 本の分離膜を組み込んだモジュールを用いる必要がある。そこで、分離膜 1 本のモジュールおよび数 10 本を組み込んだモジュールのどちらの評価にも対応できるよう、透過出口を 2 箇所とし、それにあわせてタンク、ポンプ等も設置した。また、チラーも 2 基とした。フィード

の IPA 量は 50~100L を想定しているため、流量 20~200L/H のポンプを選定した。

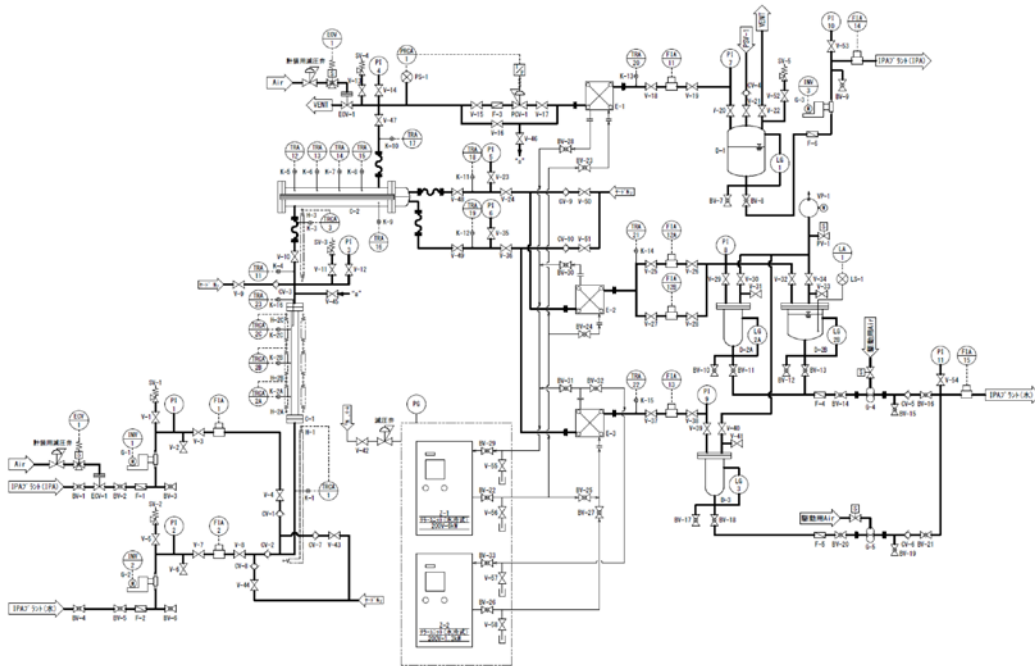


図 2.4.1-6 実環境評価装置の平成 23 年度検討フロー

平成 24 年度に試験装置の仕様について再度協議を行った結果、本事業の目標の達成を優先することとし、共沸組成原料を用いた分離膜 1 本の評価をする仕様に設計の見直しを行った (図 2.4.1-7)。

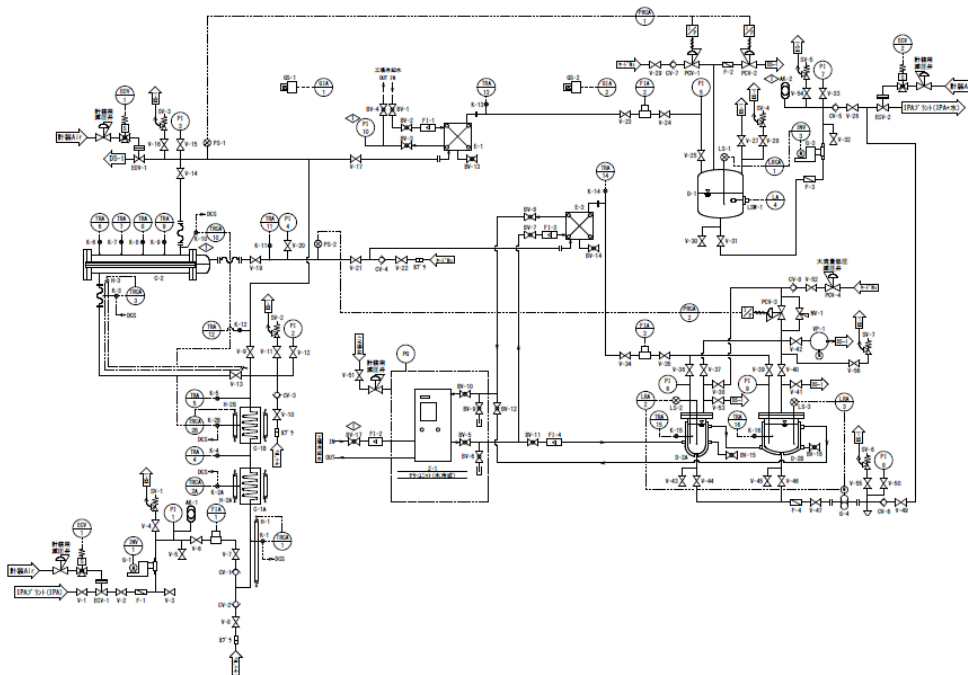


図 2.4.1-7 実環境評価装置の最終詳細フロー

d.データ記録・閲覧システムの構築

実環境評価装置のデータ記録方法について検討を実施した。膜分離プロセス実用装置設置の際の計装配線工事の簡略化を目的としたワイヤレス計器の導入を想定し、電気・計装配線等の工事費を削減しつつ製造所内での運転監視・データ閲覧が可能なシステムを構築した（図 2.4.1-8）。

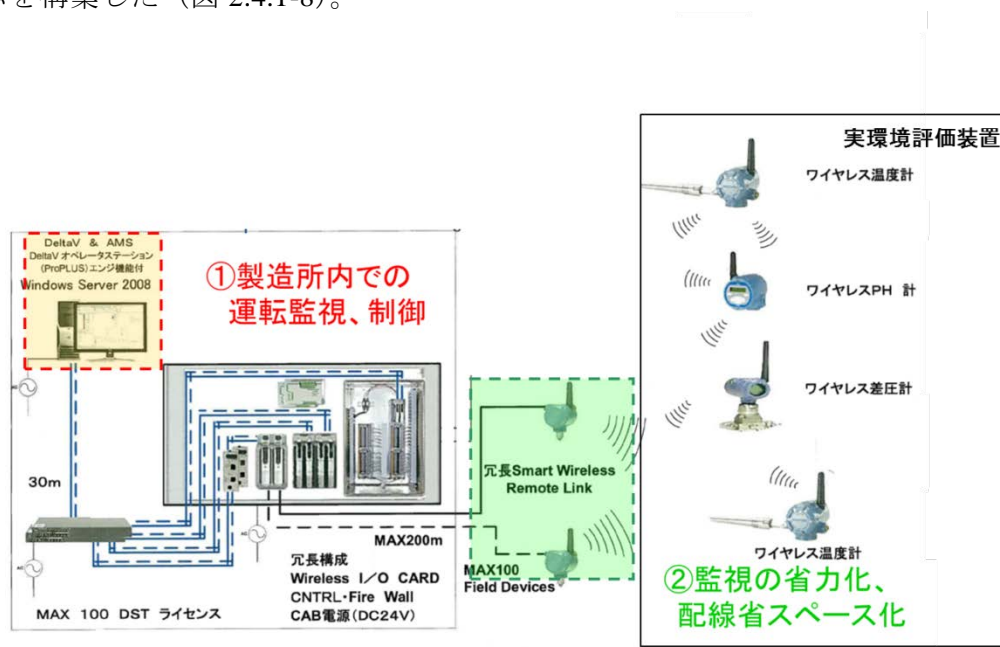


図 2.4.1-8 データ記録・閲覧システム概念図

(4) 実環境評価装置の作製・設置

実環境評価装置は JX 日鉱日石エネルギー(株)の IPA 実生産プラントに併設されることから図 2.4.1-7 の詳細フローに対して JX 日鉱日石エネルギー(株)プラントにおける安全評価を実施して設計を確定させ、学校法人早稲田大学と JX 日鉱日石エネルギー(株)が共同で装置の作製・設置を実施し、平成 25 年 2 月に竣工した。IPA プラントに設置された実環境評価装置を図 2.4.1-9 に示す。



図 2.4.1-9 実環境評価装置

(5) 実環境評価試験

実環境評価装置設置後、試運転としてファーストランを実施した後に、平成 25 年 2 月から 12 月にかけて、三菱化学㈱および日立造船㈱が作成した 1m 単管分離膜それぞれについて計 9 回の開発膜の評価試験を実施した(図 2.4.1-10)。

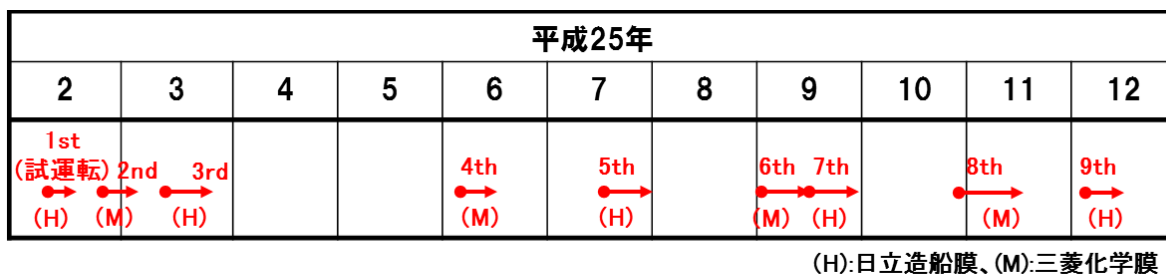


図 2.4.1-10 実環境評価装置の運転実績

a. 試験結果

評価結果を表 2.4.1-1 に示す。評価運転条件の最適化および膜の改良により、4th ラン以降でプロジェクトの目標である水透過度 $2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 以上、分離係数 200 以上の達成を確認した。

表 2.4.1-1 実環境評価結果

RUN No.	分離膜	運転時間 h	フィード量 Kg/h	温度 °C	フィード圧力 kPa	透過側圧力 kPa	透過度(EOR) 目標 $> 2 \times 10^{-7}$	分離係数(EOR) 目標 > 200
1	日立造船膜	56	39	135	300	-45	1.3×10^{-6}	120
2	三菱化学膜	156	32	135	300	-40	1.3×10^{-6}	110
3	日立造船膜	216	32	135	300	-45	4×10^{-7}	140
4	三菱化学膜(改良)	100	60	130	300	-45	1.6×10^{-6}	19,000
5	日立造船膜	212	60	130	300	-45	7×10^{-7}	820
6	三菱化学膜(改良)	215	60	130	300	-45	1.8×10^{-6}	90,000
7	日立造船膜(改良)	218	60	130	300	-45	3.0×10^{-6}	3,600
8	三菱化学膜(6 th 継続)	538	60	130	300	-45	1.6×10^{-6}	86,000
9	日立造船膜(7 th 継続)	134	60	130	300	-45	2.6×10^{-6}	2,700

b. 実用化に向けた課題の検討

膜脱水プロセス導入に当たっては水の除去性能のみならず、原料に含まれる有機、無機不純物の挙動を確認する必要がある。実環境評価試験において原料中の有機、無機不純物の濃度を確認した結果、いずれも膜との接触前後で変化が無いことを確認した(図 2.4.1-11)。

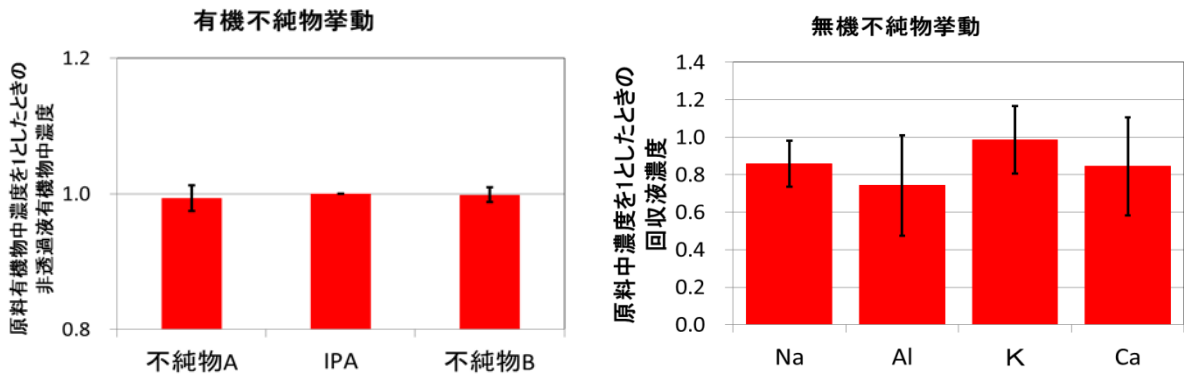


図2.4.1-11 膜接触による不純物濃度変化

日立造船株式会社

本プロジェクトでは、IPA脱水用としてFAU(Y)型およびMFI(ZSM-5)型がゼオライト種として選定され、実用化を目指した一体型の長尺膜エレメント化に成功したが、JX日鉱日石エネルギー(株)川崎製造所のIPA製造プラントに隣接された実環境試験装置における供給原料条件から、ゼオライト種としてFAU(Y)型が適当であると判断し、当該種の一体型膜エレメント(φ16mm×1mL)およびOリングシールを用いた膜モジュールを実環境試験に提供した。

全5回の評価試験(1st、3rd、5th、7th、9th)が実施されたが、その結果を図2.4.1-12に示す。1st-RUNから5th-RUNまでは同条件で製造された膜エレメントを提供したが、1st-RUNが装置試運転、3rd-RUNが所定の運転条件を得られなかった、といった原因により目標の分離係数を上回ることができなかった。しかしながら、運転条件の改善により、5th-RUNで運転時間200hr以上にわたって最終目標を上回る性能を達成した。さらに7th-RUNではFAU(Y)型に改良を施した膜エレメントを提供したが、分離係数および透過度も性能が大幅に向上し、引き続き同膜で実施した9th-RUNも含めて、運転時間トータル約350hrで安定した性能を確認することができた。

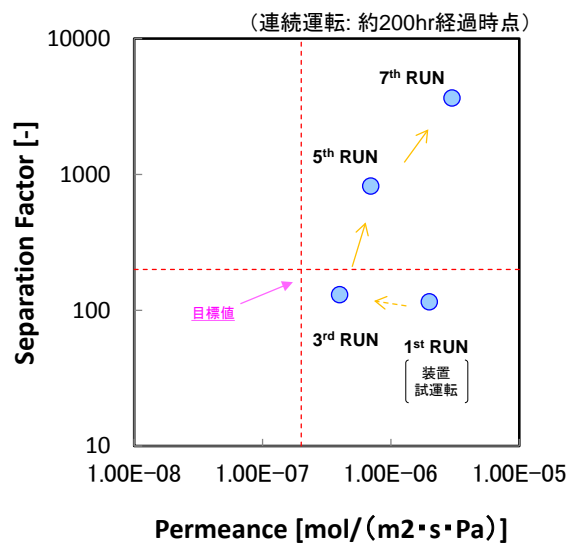


図 2.4.1-12 実環境試験における FAU(Y)型膜の性能達成状況

評価試験での性能経過の一例として、FAU(Y)型膜エレメントの改良型で実施された7th-RUN および 9th-RUN の結果を図 2.4.1-13 に示す。運転時間とともに少しずつ透過度が低下し、分離係数が上昇する傾向が見られたが、300hr 付近より透過度が $2.6 \times 10^{-6} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、分離係数が 3000 前後でほぼ安定した性能になった。透過度低下や分離係数上昇が徐々に起こった要因として、FAU(Y)型膜は細孔径が 0.74nm であり理論上 IPA 分子も透過するサイズであるが、水分子が細孔付近に少しずつ埋められていくことによって IPA 分子の透過が阻害され、また水分子自体の透過抵抗も少しずつ大きくなっていったと想定される。

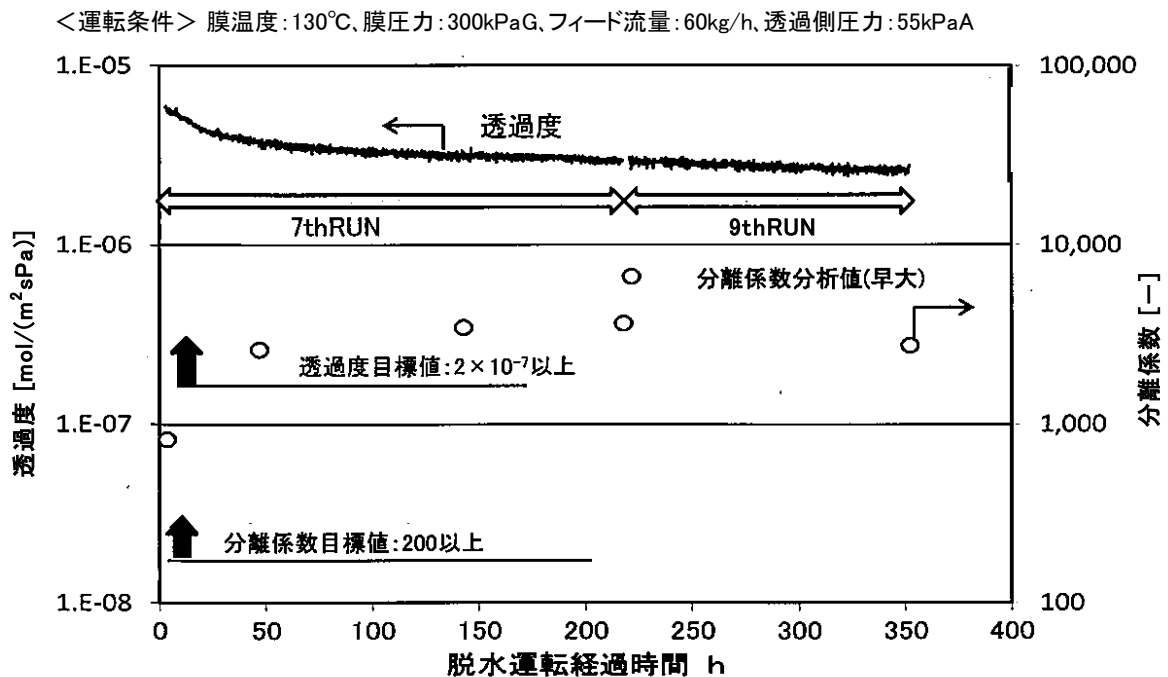


図 2.4.1-13 7th-RUN および 9th-RUN における FAU(Y)型膜の性能経過

以上の結果から、本プロジェクトにて実用化を目指して開発された一体型膜エレメントおよび膜モジュールが、IPA 脱水の実環境においてプロジェクト目標を大幅に超える高い分離性能を安定して示すことができた。

三菱化学株式会社

本プロジェクトで膜性能向上、長尺化を果たしたゼオライト分離膜を用いて、JX 日鉱日石エネルギー(株)川崎製造所の IPA 製造装置に付属した長時間連続脱水運転用装置において、長時間脱水性能測定を行った。三菱化学社が使用したゼオライト分離膜は直径 16mm、長さ 1m の高シリカチャバサイト型ゼオライト分離膜である。長時間連続脱水では、高シリカチャバサイト型ゼオライト分離膜を 2 種類用いた。一つが、高シリカチャバサイト型ゼオライト分離膜-1 型、2 つ目が、高シリカチャバサイト型ゼオライト分離膜-2 型である。2 型は 1 型の改良品である。長時間連続脱水試験は 4 回実施した。その条件と結果を表 2.4.1-2 に示す。

表 2.4.1-2

試験番号	使用膜の型	運転時間	透過度	分離係数	備考
	高シリカチャバサイト型 ゼオライト分離膜-	[hrs]	$[\text{mol}/\text{m}^2 \text{ sec Pa}]$	[-]	
三菱化学1回目	1型	156	1.3×10^{-6}	110	
三菱化学2回目	2型	100	1.6×10^{-6}	19,000	1型から2型へ変更
三菱化学3回目	2型	215	1.8×10^{-6}	90,000	
三菱化学4回目	2型	538	1.6×10^{-6}	86,000	第3回の膜を継続使用

三菱化学社膜の第1回目のランでは、透過度は 1.3×10^{-6} $[\text{mol}/\text{m}^2 \text{ sec Pa}]$ 、分離係数は110であった。透過度の値についてはプロジェクトの目標値である 2.0×10^{-7} $[\text{mol}/\text{m}^2 \text{ sec Pa}]$ を達成している。しかしながら、分離係数は110であり、プロジェクトの目標値である200を達成しなかった。これは、高シリカチャバサイト型ゼオライト分離膜-1型の脱水分離性能の向上に余地があることを示す。脱水分離性能が高くなかった原因は、ゼオライト膜の結晶成長が不十分であり、IPAが透過する可能性がある経路を含む結晶粒界の閉塞が不十分であったことと推定できる。これを踏まえて、ゼオライト膜の合成方法を改良した。改良の方針は前述のようにIPAが透過する可能性がある経路を含む結晶粒界の閉塞を十分実現されるように製膜条件の更なる適正化である。その結果得られた高シリカチャバサイト型ゼオライト分離膜-2型を用いた実環境試験の結果が、表 2.4.1-2における三菱化学2回目、3回目、4回目の結果である。この改良された膜の性能試験の結果、分離係数が10,000を超える高い分離係数が確認された。一例として、図 2.4.1-14に三菱化学の第4回目の連続脱水試験の結果を示す。運転条件は三菱化学第2回目、3回目と同様に供給蒸気温度が130°C、供給蒸気圧力が300kPaG、供給蒸気流量が60kg/hである。この蒸気透過において三菱化学の改良された高シリカチャバサイト型膜(2型)は膜性能として 1.6×10^{-6} $[\text{mol}/\text{m}^2 \text{ sec Pa}]$ の透過度、10,000を越える分離係数を500時間以上保持した。

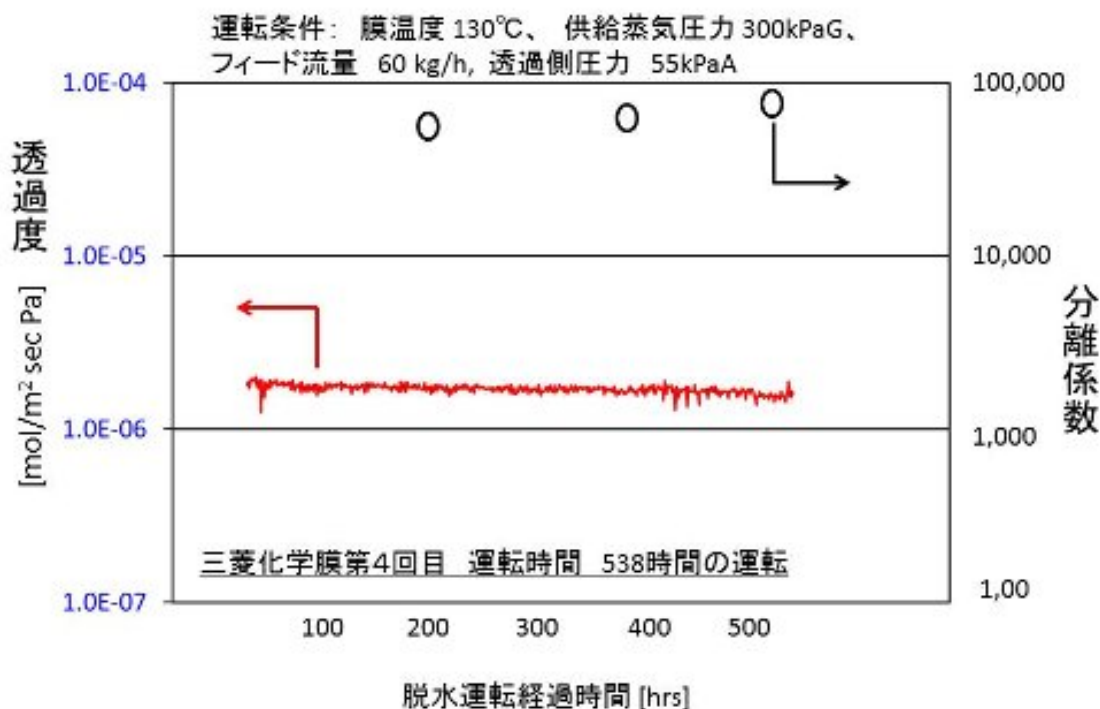


図 2.4.1-14

さらにその高い分離性能が総計（第3回目と4回目）753時間におよび低下せず維持された。一方、透過度の低下も認められなかった。

これらの結果は本プロジェクトで開発された工業的に実用的なスケールである直径16mm、1m丈の管状高シリカチャバサイト型ゼオライト分離膜は高い分離性能と安定性を持つことを示す。

千代田化工建設株式会社

平成 21-22 年度は、まず予備的検討として、実環境評価試験での対象とされる既存の IPA-水の蒸留分離装置について、実運転データのトレースシミュレーションを行い、実際の運転データを良好に再現できることを確認し、以降の検討における基本条件を確認した。また「2.4.2 プロセスシミュレーターの開発」にて開発された膜分離モデルを用いて、膜分離を組み込んだ実環境評価試験のモデルを構築し、実環境評価試験の予測および結果の評価のための準備を行った。

平成 23-25 年度は、実環境試験により取得されたデータに対して、2重管式単一膜管の1次元モデルによるシミュレーションを行い、IPA および水の透過性能（パーミアンス）を推定把握し、非常に高い性能が得られていること、さらに試験に供した膜管の改良品では分離性能が向上していることを確認した。

【成果の意義】

早稲田大学、J X 日鉱日石エネルギー株式会社、日立造船株式会社、三菱化学株式会社

プラントの実液を用いた膜の評価手法（実環境試験）を確立し、実用サイズのゼオライ

ト膜の評価を行ってフィードバックすることにより膜開発に貢献した。実環境試験における膜性能は開発目標を達成しており、膜分離プロセスの実用化に大きく前進したといえる。

日立造船株式会社

膜エレメントの評価にあたって、自社内では一定の基準を満足した、いわばクリーンな試薬を使って性能評価を行うが、ここでは実プラントの流体をダイレクトに受け入れて長時間の性能評価を行い、当初の目標を達成することができた。このことは膜分離の適用実績として掲げることができ、対外的にも大きなアピールとなる。

三菱化学株式会社

実プロセス条件で長時間膜モジュールの性能の実環境試験を行い、実用的な膜性能と長時間にわたる膜性能の安定性を明らかにした。発揮された膜の性能は最終目標を大きく上回り達成、ゼオライト膜の大型化学プラントへの実用化に向けて前進した。

千代田化工建設株式会社

JX エネルギー川崎製造所に設置した実環境試験装置により取得されたデータに対して、2重管式単一膜管の1次元モデルによるシミュレーションを行い、IPA および水の透過性能（パーミアンス）を推定把握し、非常に高い性能が得られていること、さらに試験に供した膜管の改良品では分離性能が向上していることを確認した。

【知的財産権の取得】

早稲田大学、J X 日鉱日石エネルギー株式会社、日立造船株式会社、三菱化学株式会社
以下の特許を出願した。

① 出願日：2010年11月24日

出願番号：特願2010-261671号

発明の名称：共沸混合物の分離装置及び共沸混合物の分離方法

出願人：千代田化工建設株式会社、JX 日鉱日石エネルギー株式会社、
早稲田大学

② 出願日：2013年5月17日

出願番号：特願2013-105620号

発明の名称：水溶性有機物の濃縮方法及び水溶性有機物の濃縮装置

出願人：千代田化工建設株式会社、JX 日鉱日石エネルギー株式会社、
早稲田大学、三菱化学株式会社、日立造船株式会社

【成果の普及】

早稲田大学、J X 日鉱日石エネルギー株式会社、日立造船株式会社、三菱化学株式会社

実環境評価試験により取得したデータを適切に解析評価することにより、本プロジェクトにて開発された分離膜が、開発目標を大幅に上回る非常に高い性能を有しているこ

とが確認された。ここで用いた解析手法は、同様の膜分離性能の解析に汎用的に適用できるものであり、分離膜に関する研究開発に広く活用できるものである。

【目標の達成状況】

早稲田大学、J X日鉱日石エネルギー株式会社、日立造船株式会社、三菱化学株式会社

実環境評価装置の設置についてはほぼ計画通り実施することができた。検討の過程で、一時膜分離プロセスコンセプトの検証が可能な仕様としたが、本来の事業目的であるプラント実流体の影響確認を含めた膜の性能改善に資する評価を優先させるために見直しを行った。評価試験についても計画していた 200 時間程度の膜の性能評価により膜の性能改善に寄与し、さらに実用化を踏まえた長期評価試験を開始した。本事業において最長 750 時間において目標とした水透過度と分離係数を上回る成果の達成を確認した。本技術を実用化するためには、さらに長期的な評価を継続する必要がある、今後も実環境評価装置を活用した評価試験を実施する予定としている。

日立造船株式会社

FAU(Y)型の一体型膜エレメントを実環境評価試験に提供し、最終的にプロジェクト目標性能を大きく上回り ($K \geq 2.6 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、 $\alpha \approx 3000$)、運転時間約 350hr にわたって安定した性能が確認された。

三菱化学株式会社

三菱化学は16Φ、1m丈の高シリカチャバサイト型膜を試料として実環境評価検討した。実プロセス条件で、累積時間 743時間にわたり、プロジェクト目標を上回る高い水の透過度 ($1.0 - 2.0 \times 10^{-6} [\text{mol}/\text{m}^2 \text{ sec Pa}]$)、分離係数が10,000以上という膜性能が確認された。

千代田化工建設株式会社

実環境評価試験の結果の評価を行い、十分な性能が得られていることを確認し、目標は達成した。さらに、ここで用いた評価解析手法は、JX 日鉱日石エネルギーで今後実施が予定されている実環境評価装置を用いた評価試験にも活用する予定である。

中間目標 (平成 23 年度末)	最終目標 (平成 25 年度末)	研究開発成果	達成度
③-2-4(1) 実環境評価検討		早稲田大学、J X日鉱日石エネルギー、日立造船、三菱化学 JX 日鉱日石エネルギー	早稲田大学、J X日鉱日石エネルギー、日立造船、三菱化学 JX 日鉱日石エ

<p>・開発する分離膜モジュールの性能を十分に引き出せるサイズを確定し、配置場所、流体の流路方向、気体状態を維持するための効率的な保温、液体発生時の対策等を考慮し、モジュールの製造とリンクさせた実環境試験フローを設計する。</p>	<p>・実環境評価装置を JX 日鉱日石エネルギー株式会社川崎製造所の IPA 製造装置に付設し、実環境試験を実施して膜開発に資する。最終的に実環境試験において膜エレメントの水透過度が $2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$、分離係数 200 以上が達成できることを確認する。</p>	<p>① 実環境評価装置の設置方法を検討し、設置場所、プラントとの接続方法および法対応を決定</p> <p>② 実環境試験の効率化を踏まえた装置の設計を実施</p> <p>③ 実環境評価装置の作製・設置を実施</p> <p>④ 合計 9 回の実環境評価試験を実施し、膜性能の最終目標の達成を確認するとともに、膜改良に貢献</p> <p><u>日立造船</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・FAU(Y)型膜エレメントで、約 350 時間にわたって目標性能を大きく上回る下記性能を達成。 ・水透過度：\geq水透過 $2.6 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ・分離係数：3000 前後 <p><u>三菱化学</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・1 本の膜で累積 743 時間の実環境試験を行い、その間の膜性能が、水の透過度：$1.5 - 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$、分離係数が 10,000 以上と安定していた。 <p><u>千代田化工建設</u></p>	<p><u>エネルギー</u></p> <p>① ○</p> <p>② ○</p> <p>③ ○</p> <p>④ ◎</p> <p><u>日立造船</u></p> <p>◎</p> <p><u>三菱化学</u></p> <p>○</p> <p><u>千代田化工建設</u></p> <p>◎</p>
---	--	---	--

		<ul style="list-style-type: none"> ・実環境評価試験の結果の評価を行い、十分な性能が得られていることを確認した。 	十分に目標は達成した
--	--	--	------------

【達成度の凡例】 ◎大幅達成、○達成、△一部未達、×未達

2.4.2. プロセスシミュレーターの開発

【研究開発の具体的内容】 出典：基本計画（別紙）P16、17、19

- a. 既存の蒸留システムに分離膜モジュールを組み合わせた Hybrid なプロセスシステムを対象とし、エネルギー効率や機器サイズを検討可能なプロセスシミュレーターを開発する。
- b. 開発したプロセスシミュレーターを用いて、開発目標とする分離膜を想定した高効率・低コスト分離プロセスを設計する。
- c. 既存の蒸留システムのプロセスフローに対して、分離膜モジュールを導入した場合のプロセスフローを想定し、ケーススタディーにより、分離膜モジュールを組み合わせた場合のプロセスシステムの最適化や、既存の蒸留プロセスと比較した場合の省エネ化、低コスト化を定量的に評価する。
- d. 上記検討結果を適宜膜開発にフィードバックし、分離膜製造基盤技術の最適化を図る。

中間目標（平成 23 年度末）

- ・既存の蒸留システムに分離膜モジュールを組み合わせた Hybrid なプロセスシステムを対象としたプロセスシミュレーターを開発する。

最終目標（平成 25 年度末）

- ・既存の蒸留システムとのエネルギー効率、コストの比較を容易に行えるようなシステムを開発する。
- ・プロセスシミュレーターを用いて、イソプロピルアルコール系を対象として最適な高効率・低コスト分離プロセスを設計する。

【研究開発成果】

千代田化工建設株式会社

早稲田大学により導出された単一膜管の 1 次元モデルをベースとし、プロセスシミュレーター用膜分離モデルのプロトタイプを作成した。このシミュレーターで計算を行い、以降の検討に十分利用可能であることを確認した。

上記の膜分離モデルを商用の汎用プロセスシミュレーターに組み込み、プロセスシミュレーターとの連成を実現した。これにより、プロセスシミュレーションによる蒸留と膜を組み合わせた Hybrid プロセスの検討を可能とした。プロセスシミュレーターに組み込んだ膜分離モジュールのモデルを図 2.4.2-1 に示した。

原料側はシリーズ、透過側は平行接続のモデル

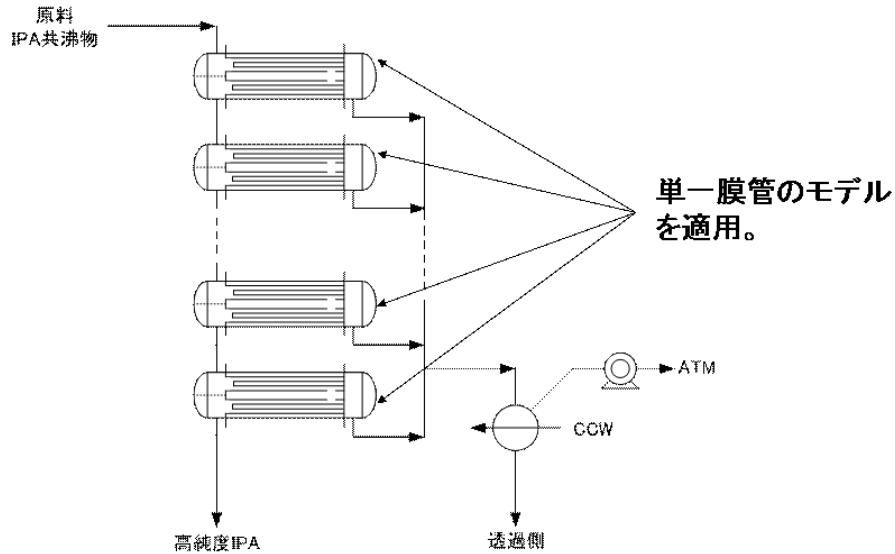


図 2.4.2-1 プロセスシミュレーターに組み込んだ膜モジュールのモデル

さらに、上記の膜分離モデルを商用の汎用プロセスシミュレーターに組み込んだ Hybrid システム用プロセスシミュレーターを用いて、IPA - 水分離、および酢酸-水分離に対する、膜と蒸留を組み合わせた Hybrid システムの検討を行い、以下の知見・結論を得た。

< IPA-水分離 >

膜の分離性能としてプロジェクト目標値を参考として水透過度 = $5 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、分離係数 = 100 と想定し、蒸留塔（共沸塔あるいはストリッパー）と膜分離の組合せについて検討を行い、30~80%程度のエネルギー削減の可能性を示した。

さらに、プラントの建設費を概算し、膜分離モジュールを導入した場合の省エネ効果の経済性についての検討を行った。検討にあたっては、投入熱量に関しては燃料相当評価とした。評価指標として用いた単純 Pay Out Time で見ると、新設プラントを想定した場合は、経済性が最も劣るケースにおいても、約 1 年と評価された。既設プラントの改造を想定した場合は、蒸留塔の既設転用ができない為、設備改造費が大きくなる場合は経済性にマイナス要素となるが、それでも最大で 3 年以内の Pay Out と評価された。

< 酢酸-水分離 >

酢酸-水分離に対する既存蒸留設備のシミュレーションを行い、今後の検討における比較のベースとなるデータを作成した。高濃度酢酸水の脱水に対する競合プロセスとして、エントレーナーに酢酸ブチルを用いた共沸蒸留分離プロセス、低濃度酢酸水の脱水に対する競合プロセスとして、酢酸エチルによる抽出+蒸留分離プロセスのシミュレーションを行い、物質収支・熱収支、エネルギー原単位を求めた。その結果、総投入熱量は、最大で 1/3 まで減ずることができる可能性が示された。

【成果の意義】

千代田化工建設株式会社

開発したシミュレーターを活用することにより、膜分離と蒸留を組み合わせたシステムの優位性が非常に大きいことを明らかとすることができ、本開発プロジェクトの実用化の加速につながるものである。さらに開発したプロセスシミュレーターについて、評価の考え方や他のプロセスへの適用性等についてののカスタマイズを行うことにより、他の分離系/プロセスへの適用拡大検討や、より優位となるプロセス条件の検討などが容易に行えることになり、本プロジェクトにて開発した技術の普及拡大につなげることができる。

【知的財産権の取得】

千代田化工建設株式会社

出願日：2010年11月24日

出願番号：特願2010-261671号

発明の名称：共沸混合物の分離装置及び共沸混合物の分離方法

【成果の普及】

千代田化工建設株式会社

開発した膜分離モデルおよび膜分離と蒸留を組み合わせた Hybrid システムのシミュレーターは、現在対象としている IPA-水系、酢酸-水系以外へも、若干のカスタマイズで適用可能であり、類似の開発において波及効果が期待できる。

【目標の達成状況】

千代田化工建設株式会社

膜分離モデルを組み込んだ汎用プロセスシミュレーターを核とした、膜と蒸留を組み合わせた Hybrid 分離プロセスシステムの設計用ツールを開発し、高効率・低コストを実現する最適な分離プロセスの設計に活用できるものとした。さらに、IPA-水系、酢酸-水系を対象とした Hybrid システムの検討も行い、その優位性を明らかにした。本プロジェクトの実用化の加速につながるものである。

また開発した膜分離モデルおよび膜分離と蒸留を組み合わせた Hybrid システムのシミュレーターは、現在対象としている IPA-水系、酢酸-水系以外へも、若干のカスタマイズで適用可能であり、類似の開発において波及効果が期待できる。

中間目標 (平成 23 年度末)	最終目標 (平成 25 年度末)	研究開発成果	達成度
③-2-4-2 プロセスシミュレータ ーの開発 ・既存の蒸留システム	・既存の蒸留システム	千代田化工建設株式 会社 ・既存の蒸留分離と膜と	千代田化工建 設株式会社 ◎

<p>に分離膜モジュールを組み合わせた Hybrid なプロセスシステムを対象としたプロセスシミュレーターを開発する。</p>	<p>とのエネルギー効率、コストの比較を容易に行えるようなシステムを開発する。</p> <ul style="list-style-type: none"> • プロセスシミュレーターを用いて、イソプロピルアルコール系を対象として最適な高効率・低コスト分離プロセスを設計する。 	<p>蒸留を組み合わせた Hybrid 分離システムの性能比較システムの開発</p> <ul style="list-style-type: none"> • IPA-水、酢酸-水系を対象とした検討を行い、Hybrid システムの省エネ面での優位性を評価。さらに IPA-水系については経済性の面での優位性も評価。低コスト分離プロセスを提案した。 	<p>十分に目標は達成した。</p>
---	---	--	--------------------

【達成度の凡例】 ◎大幅達成、○達成、△一部未達、×未達

IV. 実用化・事業化に向けての見通し及び取り組みについて

1. 研究開発全体の実用化・事業化に向けての見通し及び取り組み

本プロジェクトで実施してきたゼオライト種、Y 型、MOR 型、ZSM-5 型、CHA 型について、工業的に適用可能な長尺の一体管状分離膜(長さ 1m)として製造できる目処が付き、これと同時に進めている支持体開発、モジュール開発、プロセス開発について、いずれも順調に進捗した。

まずは、石油化学分野における最初の例として、高含水領域で既設蒸留設備を稼動している IPA 製造プラントに組み込むことに向けて今後とも研究開発を継続することで意見が一致し、今後スケールアップおよび実用プロセス検討を共同で進める予定である。開発を進めてきた高含水有機物脱水用無機膜については、特にその先駆けとしての IPA 脱水について 2014 年以降 2 年程度の実証、さらにその後のパイロット試験を経て、2018 年頃実用化を見込んでいる。さらに化学・石油関連産業分野における大幅な消費エネルギーの削減への寄与をターゲットとして、分離精製工程への新規設備導入、又は既設蒸留設備へのレトロフィット適用が展望できる。これらの脱水膜は溶剤精製プロセス、他の石油化学製品の脱水プロセス、ガス・蒸気分離など広範な分野における適用が可能と期待できる。

酢酸脱水用分離膜については、酢酸を利用する各種プラント（酢酸ビニル製造プラントにおける回収酢酸の水分離装置、テレフタル酸製造プラントなど）への適用を目指し、本プロジェクトで見出された長尺化技術をベースに長尺膜を開発し、酢酸脱水用の膜エレメントおよび分離膜モジュールの実用化を目指す。酢酸脱水用分離膜については、実環境下試験、実証試験を経て、2020 年頃までを目処に酢酸脱水用の膜エレメントおよび分離膜モジュールを実用化したい。

本プロジェクトで開発されたナノ多孔体精密分離膜およびモジュール化技術等の利用技術は、化学プロセスにおける既存の蒸留塔の分離工程とハイブリッド化することによって大きな省エネルギーが可能であり、経済的メリットが大きいと期待できる。本開発成果の適用が期待される工業用の化学品製造分野は、現状の国内生産規模でも約 500 万 ton/年にのぼり、これらの蒸留設備にレトロフィットで膜分離装置の適用を図ると、設備として約 2000 億円の潜在市場が推定される。さらに新設の市場が加わることになる。膜設備が導入されていくとともに、その省エネ性が理解されることで新たな需要が創出され、市場拡大が大いに期待される。

このようにして、本研究の成果を端緒として、近い将来において新しい産業である無機膜産業を創出し、わが国発の技術として世界に向けて発信することができる。さらに、膜分離を組み込んでプロセス全体の最適化を実施した新規プロセスを技術パッケージとして、国内の新規プラントの建設や海外への展開を可能とする経済的波及効果も望める。膜分離を組み込んだ省エネルギープロセス技術を日本発の技術として、海外での新規プラント建設コンペティションにおいてもそのプレゼンスが高まる。

技術的波及効果としては、ナノ多孔体精密分離膜は、ガス分離などへの適用が期待される。ガス分離、例えば、天然ガスアップグレーディング用 CO₂ 分離、窒素分離、基礎

化学品（プロパン/プロピレン、キシレン異性体など）では、本プロジェクトで想定した対象分子（IPA、酢酸、水）より、分子サイズ近い分子同士の選択が必要であり、より精密な多孔体構造制御が必要となるため、本プロジェクトで開発されたナノ多孔体の製造技術、構造解析技術に基づいて、さらに技術の大規模化・深化が期待される。さらに、本プロジェクトで得られたナノ多孔体精密分離膜のモジュール構造に関する技術は、ガス分離膜の利用においても応用可能である。

本プロジェクトでの研究開発成果は、ナノ多孔体による精密分離膜の分離性能のキーとなる材料特性の本質的理解につながった。また、材料特性を有効に発揮する構造を達成するナノ多孔体精密分離膜の形成方法に関する本質的理解は、脱水用途以外のゼオライト膜やその他の無機膜（例えば、シリカ膜）などの材料特性を理解する上で重要な知見を与えた。実用化においても、本プロジェクトの成果が脱水以外のガス分離や有機物分離などナノ多孔体精密分離膜の適用対象を広げる研究開発につながると期待される。

本プロジェクトの検討で得られた人材は、今後の分離膜の実用化に際して、適用対象プロセスでの膜脱水性能評価および脱水性能の改善のための商品開発に不可欠である。特に実用化段階で発生する分離プロセスに応じた膜の脱水性能の改良や実環境での膜の劣化現象の解析に必要な人材となる。また、早稲田大学・共同実施場所での高度で学際的な研究活動により、広範囲で深掘された知識・技術・経験の習得が可能となり、わが国の将来の産業を担う技術者の育成に効果的となった。

V. 成果資料（共同研究、再委託研究も含む）

1. 特許出願

番号	出願者	出願番号	国内 外国 PCT	出願日	状態	名称	発明者
1	日立造船(株)	2009-240685		2009年10月19日		分離膜による水の分離方法	相澤正信 矢野和宏
2	日立造船(株)	2009-274125		2009年12月2日		ゼオライト分離膜の製造方法	矢野和宏 相澤正信
3	早稲田大学	4527229		2010年6月11日		モルデナイトゼオライト膜およびその製造方法	
4	日立造船(株)	2010-195515		2010年9月1日		ゼオライト分離膜、およびその製造方法	相澤正信 矢野和宏
5	千代田化工建設(株)	2010-261671		2010年11月24日		共沸混合物の分離装置および共沸混合物の分離方法	
6	日立造船(株)	2011-179633		2011年8月19日		分離膜モジュール	高鍋浩二 藤田 優
7	早稲田大学	2011-198745		2012年9月12日		支持体ーゼオライト膜複合体の製造方法	
8	千代田化工建設(株)、JX 日鉱日石エネルギー(株)、三菱化学(株)、日立造船(株)、早稲田大学	2013-105620		2013年5月17日		水溶性有機物の濃縮方法および水溶性有機物の濃縮装置	
9	千代田化工建設(株)、早稲田大学	2013-105616		2013年5月17日		水溶性有機物の濃縮方法および水溶性有機物の濃縮装置	
10	芝浦工業大学	2014-026214		2014年2月14日		酸分離用逆浸透膜	野村幹弘、池田歩、松山絵美

2. 論文

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、 ページ番号	査読 有無	発表 年月日
1	Ken-ichi Sawamura, Teruaki Izumi, Kiyotoshi Kawasaki, Shintaro Daikohara, Tetsu Ohsuna, Mitsuko Takada, Yasushi Sekine, Eiichi Kikuchi, Masahiko Matsukata	早稲田大学 0000248 764・高橋 真吾・創造経営教授	Reverse-selective Microporous Membrane for Gas Separation	<i>Chem. Asian J.</i> 4 (2009), 10701-10707.	有	
2	M. Matsukata, K. Sawamura, Y. Sekine, E. Kikuchi	早稲田大学	Prospects for Energy Saving in Distillation Process with Microporous Membranes	<i>Membr. Sci. Technol.</i> 14 (2011), 175-193.	有	
3	矢野和宏	日立造船(株)		膜 (Membrane) 38(No.5) 日本膜学会 2013	有	
4	矢野和宏	日立造船(株)		最近の化学工学 63 「ここまでの膜分離プロセス～基礎から応用」 化学工学学会分離プロセス部会 2014		
5	K. Sato, K. Sugimoto, T. Kyotani, N. Shimotsuma, T. Kurata,	三菱化学(株)	Laminated mordenite/ZSM-5 hybrid membranes by one-step synthesis: Preparation, membrane microstructure and pervaporation performance,	<i>Micropor. Mesopor. Mater.</i> , 160 (2012) 85-96.	有	
6	K. Sato, K. Sugimoto, N. Shimotsuma, T. Kikuchi, T. Kyotani, T. Kurata,	三菱化学(株)	Development of practically available up-scaled high-silica CHA-type zeolite membranes for industrial purpose in de-	<i>J. Membr. Sci.</i> 409-410 (2012) 82-95	有	

			hydration of N-methyle pyrrolidone,			
7	K. Sato, K. Sugimoto, T. Kyotani, N. Shimotsuna, T. Kurata	三菱化学 (株)	Synthesis, reproducibility, characterization, pervaporation and technical feasibility of preferentially b-oriented mordenite membranes for dehydration of Acetic Acid solution,	J. Membr. Sci. 385-386 (2012) 20-29	有	
8	江田智一	(株)ノリタケカンパニーリミテド	規則性脱水膜用セラミックス多孔質基材の開発	膜 (Membrane) 38(No.5) 日本膜学会 2013	有	2013年9月
9	M. Nomura1, D. Tamashiro1, S. Sakai1, R. Ono, A. Bukhari, M. Sugimoto, M. Yoshikawa and Y. Sasaki,	一般財団法人ファインセラミックスセンター	Improvement of MOR zeolite membranes by using ion beam irradiation	Transactions of the Materials Research Society of Japan, 38, No. 3, 481-484 (2013)	有	
10	Kaname Yoshida, Yukichi Sasaki and Hiroki Kurata	一般財団法人ファインセラミックスセンター	High resolution imaging of zeolite with aberration corrected transmission electron microscopy	AIP Advances 3(4), 042113-9 (2013)	有	
11	Yoshiyuki Izutsu, Yuki Oku, Yusuke Hidaka, Kaname Yoshida, Yukichi Sasaki, Yasushi Sekine, Eiichi Kikuchi and Masahiko Matsukata	一般財団法人ファインセラミックスセンター	Synthesis and characterization of chromium-added Pt/beta zeolite and its catalytic performance for n-heptan isomerization	Catalysis Letters 143(5), 486-494 (2013)	有	
12	Kaname Yoshida and Yukichi Sasaki	一般財団法人ファインセラミックスセンター	Optimal Accelerating voltage for HRTEM imaging of zeolite	Microscopy 62(3), 369-375 (2013)	有	
13	Yuichiro Hirota, Kazuo Watanabe, Yo-	一般財団法人ファインセラ	Coke deposition in the SAPO-34 membranes for	Journal of Membrane Science 415-416,	有	

	shiaki Uchida, Yasuyuki Egashira, Kaname Yo- shida, Yukichi Sasaki and Norikazu Nishiyama	ミックス センター	examining the effects of zeolitic and non-zeolitic pathways on the permeation properties in gas and vapor permeations	176-180 (2012)		
14	Kyohei Makita, Yuichiro Hirota, Yasuaki Egashira, Kaname Yo- shida, Yuukichi Sasaki and Norikazu Nishiyama	一般財団 法人ファ インセラ ミックス センター	Synthesis of MCM-22 zeolite membranes and vapor per- meation of wa- ter/Acetic Acid mixtures	Journal of membrane sci- ence 372(1-2), 269-276 (2011)	有	
15	吉田 要, 佐々 木 優吉	一般財団 法人ファ インセラ ミックス センター	「収差補正透過 型電子顕微鏡に よるゼオライト 観察」	ゼオライト 30(4), 155-163 (2013)		
16	佐々木優吉、吉 田 要	一般財団 法人ファ インセラ ミックス センター	「透過電子顕微 鏡観察を用いた 機能性膜物質の 構造解析」	膜、 38(1) 、 9-16 (2013)	有	
17	佐々木優吉	一般財団 法人ファ インセラ ミックス センター	「電子顕微鏡を 用いた最近の構 造解析法」	ゼオライト 28(1), 16-24 (2011)		
18	幾原裕美、佐藤 幸生、佐々木優 吉	一般財団 法人ファ インセラ ミックス センター	「ナノ空間の有 するセラミック スの微細構造制 御」	セラミックス、 45(10)、 817-822(2010)	有	
19	Mikihiro Nomura, Keita Monma, Yoshio Negishi, Emi Matsuyama, Sayuka Kimura	芝浦工業 大学	Preparation of silica hybrid membranes for high tempera- ture gas sepa- ration	Desalination Water Treat., 17(1-3), 288-293 (2010)	有	
20	野村幹弘, 門間 慶太, 木村紗有 佳, 松山絵美, 三宅遼, 内海恵 介	芝浦工業 大学	シリカ複合膜に よる高温 C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈ 分離	膜, 35(5), 236-241 (2010)	有	
21	Mikihiro Nomura, Keita Monma, Emi	芝浦工業 大学	Hydrogen permselective silica hybrid	Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 36(2), 209-212	有	

	Matsuyama, Sayuka Kimura, Ryo Miyake, Keisuke Utsumi		membranes prepared by a novel CVD method	(2011)		
22	野村幹弘	芝浦工業大学	省エネルギー社会の実現に向けた無機分離膜の進展	分離技術, 41(1), 51-55 (2011)		
23	野村幹弘	芝浦工業大学	エネルギー効率利用に向けた CVD 法による無機分離膜の開発	膜, 36(3), 91-96 (2011)	有	
24	松山絵美, 木村紗有佳, 門間慶太, 内海恵介, 三宅遼, 河本高志, 黒沼良介, 野村幹弘	芝浦工業大学	対向拡散 CVD 法により作製したシリカ複合膜のベンゼン/シクロヘキサン浸透気化分離	化学工学論文集, 39(2), 98-103 (2013)	有	
25	松山絵美, 内海恵介, 池田歩, 野村幹弘	芝浦工業大学	対向拡散 CVD 法による高温プロピレン透過膜の開発	化学工学論文集, 39(4), 301-306 (2013)	有	
26	Mikihiro Nomura, Youichiro Nishi, Tetsuya Sakanishi, Keisuke Utsumi and Ryutaro Nakamura	芝浦工業大学	Preparation of thin Li ₄ SiO ₄ membranes by using a CVD method	Energy Procedia, 37, 1012-1019 (2013)	有	
27	Mikihiro Nomura, Emi Matsuyama, Ayumi Ikeda, Ryo Tanahashi, Kyota Shimazaki and Misa Sasaki	芝浦工業大学	High temperature CO ₂ separation through silica hybrid membranes	Chemical Engineering Series, 3, 453-457 (2013)	有	
28	Ayumi Ikeda, Emi Matsuyama, Ryo Tanahashi, Kyota Shimazaki, Misa Sasaki and Mikihiro Nomura	芝浦工業大学	Preparation of silica RO membranes by using a counter diffusion chemical vapor deposition method	Chemical Engineering Series, 3, 447-452 (2013)		
29	Mikihiro Nomura, Daiki Tamashiro, Shogo Sakai,	芝浦工業大学	Improvement of MOR zeolite membranes by using ion beam	Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 38(3), 481-484 (2013)	有	

	Ryuhei Ono, Abudullah Bukhari, Masaki Sugimoto, Masato Yoshikawa and Yukichi Sasaki		irradiation			
30	Mikihiro Nomura, Ryuhei Ono, Daiki Tamashiro, Masaki Sugimoto	芝浦工業大学	Investigation of permeation mechanism through zeolite membranes by using ion beam irradiation	JAEA-Review2013-059, 129 p (4-07)		
31	野村幹弘	芝浦工業大学	無機多孔膜の吸着測定法	膜, 38(1), 31-38 (2013)	有	
32	Kyohei Makita, Yuichiro Hirota, Yasuyuki Egashira, Kaname Yoshida, Yukichi Sasaki, Norikazu Nishiyama	大阪大学	Synthesis of MCM-22 zeolite membranes and vapor permeation of water/Acetic Acid mixtures	<i>J. Membr. Sci.</i> , 372, 269-276. (2011)	有	
33	Yuichiro Hirota, Kazuo Watanabe, Yoshiaki Uchida, Yasuyuki Egashira, Kaname Yoshida, Yukichi Sasaki and Norikazu Nishiyama	大阪大学	Coke deposition in the SAPO-34 membranes for examining the effects of zeolitic and non-zeolitic pathways on the permeation and separation properties in gas and vapor permeations	<i>J. Membr. Sci.</i> , 415-416, 176-180 (2012)	有	
34	M. Zhu, Z. Lu, I. Kumakiri, K. Tanaka, X. Chen, H. Kita	山口大学	Synthesis of MCM-22 zeolite membranes and vapor permeation of water/Acetic Acid mixtures	<i>J. Membr. Sci.</i> , 372, 269-276. (2011)	有	
35	Z. Wang, I. Kumakiri, K. Tanaka, H. Kita	山口大学	Preparation of low silica X-type zeolite membranes on porous support by microwave heating	Membrane, 38, 97(2013)	有	

36	M. Zhu, I. Kumakiri, K. Tanaka, H. Kita	山口大学	Dehydration of Acetic Acid and esterification product by Acid-stable ZSM-5 membrane	Microporous and Mesoporous Materials, 181, 47(2013)	有	
37	Z. Wang, I. Kumakiri, K. Tanaka, X. Chen, H. Kita	山口大学	NaY zeolite membranes with high performance prepared by a variable-temperature synthesis	Microporous and Mesoporous Materials, 182, 250(2013)	有	
38	S. Honda, Y. Ogihara, T. Kishi, S. Hashimoto and Y. Iwamoto	名古屋工業大学	Estimation of thermal shock resistance of fine porous alumina by infrared radiation heating method	J. Ceram. Soc. Japan, 117, 1208-1215 (2009)	査読有	
39	本多沢雄、宮嶋圭太、岩本雄二	名古屋工業大学 ノリタケカンパニー	ガス分離膜用多孔質基材のガス透過特性と熱・機械的特性	セラミックデータブック Vol39 89-92 (2011) ・解説記事	その他	
40	本多沢雄、岩本雄二	名古屋工業大学	多孔質支持基材の特性評価	最近の化学工学 63 化学工学会 p184-193 (2014)	その他	

3. その他外部発表

3.1. 学会発表・講演

	発表者	所属	発表タイトル	発表媒体	発表年月日
1	Emi Matsuyama, Keita Monma, Takumi Ishizu, Yoshio Negishi, Mikihiro Nomura	芝浦工業 大学	Pervaporation separation of organic solutions through a silica hybrid membranes prepared by using a low temperature CVD method	Proc. of 5th Con- ference of Aseanian Mem- brane Society, P5-36	2009年 7 月 13 日
2	Mikihiro Nomu- ra, Yusuke Saito, Satoko Mori, Hidetoshi Kita	芝浦工業 大学	Permeation mechanisms through zeolite mem- branes modified by a counter diffusion CVD method	Proc. of Interna- tional Symposi- um on Zeolites and Microporous Crystals 2009, P1-52	2009年 8 月 4 日
3	野村幹弘・川崎 昌子・笹井彬 広・佐藤ユカ・ 内田広海	芝浦工業 大学	焼成法によるゼオライ ト-セラミック複合膜 の作製	化学工学会第41 回秋季大会、 U204	2009年 9 月 17日
4	S. Honda, Y. Ogihara, S. Hashimoto and Y. Iwamoto	名古屋工 業大学	Thermal shock proper- ties of porous alumina for support carrier of hydrogen membrane ma- terials	34th Internation- al Conference & Exposition on Advanced Ce- ramics & Com- posites(ICACC'1 0)、フロリダ・ 口頭発表	2010年 1 月 27日
5	小野竜平・川崎 昌子・野村幹弘	芝浦工業 大学	CVD 法によるゼオラ イトイオン交換速度の 制御	第12回化学工学 会学生発表会東 京大会、D17	2010年 3 月 6 日
6	三宅遼・木村紗 有佳・松山絵 美・門間慶太・ 野村幹弘	芝浦工業 大学	対向拡散 CVD 法によ るシリカ複合膜の細孔 径制御法の検討	第12回化学工学 会学生発表会東 京大会、D21	2010年 3 月 6 日
7	内海恵介・松山 絵美・門間慶 太・野村幹弘	芝浦工業 大学	シリカ複合膜の後処理 による耐久性向上	第12回化学工学 会学生発表会東 京大会、D22	2010年 3 月 6 日
8	横田晃治・野村 幹弘	芝浦工業 大学	低温焼成法を利用した ゼオライト膜改質法の 開発	第12回化学工学 会学生発表会東 京大会、D27	2010年 3 月 6 日
9	喜多英敏	山口大学	Preparation and permea- tion properties of Y-type zeolite membrane	化学工学会第75 年会口頭発表	2010年 3 月 18日
10	野村幹弘・門間 慶太・木村紗有 佳・松山絵美	芝浦工業 大学	分子ふるいシリカ複合 膜の耐久性検討	化学工学会第75 回年会、A201	2010年 3 月 19日
11	三宅遼・木村紗 有佳・松山絵 美・門間慶太・ 野村幹弘	芝浦工業 大学	対向拡散 CVD 法を用 いたシリカ複合膜の細 孔径制御	日本膜学会第32 年会、P-12S	2010年 5 月 13日

12	K. Sawamura, S. Daikohara, T. Furuhata, M. Narashima, Y. Sekine, E. Kikuchi, M. Matsukata	早稲田大学	Vapor Phase Dehydration of Acetic Acid	<i>The 16th International Zeolite Conference (16th IZC) joint with the 7th International Mesosstructured Materials Symposium (7th IMMS), (IZC16-IMMS7)</i>	2010年 6月
13	内海恵介・松山絵美・門間慶太・野村幹弘	芝浦工業大学	対向拡散 CVD 法によるシリカ複合膜の後処理	分離技術会 年会2010, S8-10	2010年 6月 4日
14	小野竜平・斉藤佑輔・野村幹弘・喜多英敏	芝浦工業大学	対向拡散 CVD 法によるゼオライト膜後処理技術の開発	分離技術会 年会2010, S8-11P	2010年 6月 4日
15	小林由憲・横田晃治・野村幹弘	芝浦工業大学	ゾルゲル法を利用したゼオライト膜改質法の開発	分離技術会 年会2010, S8-14P	2010年 6月 4日
16	T Eda, H Watanabe, K Miyajima, S Honda, T Senda, N Nishihara, S Hashimoto, Y Iwamoto	(株)ノリタケカンパニーリミテド	Estimation of Properties and Thermal Shock Resistance of Fine Porous Alumina	International Conference on Inorganic Membranes (ICIM11)、ワシントン DC (アメリカ)、ポスター発表	2010年 7月 17日～23日
17	K Miyajima, T Eda, H Watanabe, Balagopal N. Nair	(株)ノリタケカンパニーリミテド	Properties of Fine Porous Alumina for Support Substrates of Ceramic Membranes	International Congress on Membranes (ICOM2011)、アムステルダム (オランダ)、ポスター発表	K Miyajima, T Eda, H Watanabe, Balagopal N. Nair
18	T Eda, K Miyajima, H Watanabe, Balagopal N. Nair, S Honda, Y Iwamoto	(株)ノリタケカンパニーリミテド	Porous Alumina Substrates as Supports for Zeolite Membrane	2011 AIChE Annual Meeting、ミネアポリス (アメリカ)、ポスター発表	T Eda, K Miyajima, H Watanabe, Balagopal N. Nair, S Honda, Y Iwamoto
19	T Eda, K Miyajima, H Watanabe, Balagopal N. Nair, S Honda, Y Iwamoto, M Matsukata	(株)ノリタケカンパニーリミテド	Nanoporous membranes for highly refined liquid separation technology: Development of porous substrates and modules	The 2012 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICONN 2012)、パース (オーストラリア)、ポ	T Eda, K Miyajima, H Watanabe, Balagopal N. Nair, S Honda, Y Iwamoto, M Matsukata

				スター発表	
20	H Watanabe, T Eda, K Miyajima, Balagopal N. Nair	(株)ノリタケカンパニーリミテド	Zeolite Membrane for highly refined liquid separation technology : Development of porous substrate and module	International Congress on Inorganic Membranes (ICIM12), エンスヘーデ (オランダ)、ポスター発表	H Watanabe, T Eda, K Miyajima, Balagopal N. Nair
21	江田智一・渡邊裕和・宮嶋圭太・本多沢雄・岩本雄二	(株)ノリタケカンパニーリミテド	規則性脱水膜用セラミックス多孔質基材の開発	日本膜学会第35年会、東京、口頭発表	江田智一・渡邊裕和・宮嶋圭太・本多沢雄・岩本雄二
22	H Watanabe, T Eda, K Miyajima	(株)ノリタケカンパニーリミテド	Development of porous substrates and modules as supports for zeolite membranes	International Conference on Membranes (ICM 2013)、ケララ (インド)、ポスター発表	H Watanabe, T Eda, K Miyajima
23	Mikihiro Nomura, Keita Monma, Yoshio Negishi, Emi Matsuyama, Sayuka Kimura	芝浦工業大学	High temperature C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈ separation through silica hybrid membranes	11th International Conference on Inorganic Membranes, 415	2010年7月19日
24	小野竜平・斉藤佑輔・野村幹弘・喜多英敏	芝浦工業大学	後処理によるゼオライト膜の改良法の開発	化学工学会宇都宮大会2010, PD105	2010年8月19日
25	松山絵美・内海恵介・三宅遼・木村紗有佳・門間慶太・野村幹弘	芝浦工業大学	有機溶媒分離用シリカ複合膜の開発	化学工学会宇都宮大会2010, PE122	2010年8月19日
26	渋谷有衣・大澤謙介・佐藤剛史・伊藤直次 (学生賞受賞)	宇都宮大学	アルコール類脱水用ゼオライト膜の合成と評価	化学工学会宇都宮大会	2010年8月19日
27	野村幹弘	芝浦工業大学	省エネルギー社会に向けた無機分離膜の進展	分離技術会 第38回夏季研究討論会、I-6	2010年8月21日
28	松方正彦・檜島雅俊・大小原慎太郎・澤村健一・関根 泰・	早稲田大学	モルデナイト膜を用いた蒸気透過法による水 / 酢酸の分離	化学工学会 第42回秋季大会	2010年9月

	菊地 英一				
29	相澤正信	日立造船 株	大型ゼオライト膜開発 の進展	化学工学会 第 42回秋季大会	2010年9月 6日
30	大澤謙介・佐藤 剛史・伊藤直次 (奨励賞受賞)	宇都宮大 学	イソプロピルアルコー ル (IPA) の省エネ脱 水を目指したゼオライ ト膜の合成と性能	第4回宇都宮大 学企業交流会	2010年9月 6日
31	松山絵美・木村 紗有佳, 内海恵 介・三宅遼・門 間慶太・野村幹 弘	芝浦工業 大学	シリカ複合膜を用いた ベンゼン-シクロヘキ サン系の PV 分離	化学工学会第42 回秋季大会、 W2P01	2010年9月 7日
32	M.H.Zhu, X.S.Chen, K.Tan aka, H.Kita	山口大学	Zeolite membranes pre- pared in alkaline medi- um containing fluoride ions	化学工学会第42 回秋季大会口頭 発表	2010年9月 7日
33	野村幹弘・横田 晃治・小林由憲	芝浦工業 大学	シリカ後処理によるゼ オライト膜の改質	化学工学会第42 回秋季大会、 V318	2010年9月 8日
34	巻田恭平・西山 憲和・江頭靖幸	大阪大学	種結晶成長法による SAPO-34膜の合成と水 /IPA分離	化学工学会秋季 大会	2010年9月 8日
35	Ryuhei Ono, Masako Kawa- saki, Koichi On- odera, Mikihiko Nomura	芝浦工業 大学	Diffusion control of zeolite adsorbents for HLW by using a high temperature CVD method	The Third Inter- national Sympo- sium on Innova- tive Nuclear En- ergy Systems -Innovative Nu- clear Technolo- gies for Low-Carbon So- ciety-, P-123	2010年10月 3日
36	三宅遼・木村紗 有佳・松山絵 美・門間慶太・ 野村幹弘	芝浦工業 大学	シリカ複合膜の細孔径 制御法の検討	化学工学会膜工 学分科会 第10 回無機膜研究 会、 P-2	2010年10月 22日
37	小野竜平・野村 幹弘	芝浦工業 大学	親水性ゼオライト膜の 後処理による選択性向 上	化学工学会膜工 学分科会 第10 回無機膜研究会	2010年10月 22日
38	M. Matsukata, T. Furuhata, K. Sawamura, Y. Sekine, E. Kiku- chi	早稲田大 学	Preparation of Faujasite-Type Zeolite Membrane for Alcohol Dehydration	<i>AIChE Annual Meeting, 2011</i>	2010年11月
39	松方正彦・大小 原慎太郎・檜島 雅俊・酒井求・	早稲田大 学	モルデナイト型ゼオラ イトを用いた水 / 酢酸 混合蒸気の高選択性分	第27回ゼオライ ト研究発表会	2010年11月

	澤村健一・関根泰・菊地英一		離		
40	Masahiko Matsukata	早稲田大学	Microporous Ceramic Membranes: A Key for Energy Saving of Chemical Processes(招待講演)	3rd International Congress on Ce-ramics (ICC3)	2010年11月
41	相澤正信	日立造船(株)	Development of Hitz Zeolite Membrane Dehydration System for Bio-Ethanol Production	2010 AIChE Annual Meeting	2010年11月7日
42	Kiminori SATO	三菱化学(株)	Development of zeolite membranes for dehydration under high-water conditions and acidic conditions	2010 Annual Meeting of the American Institute of Chemical Engineers, SaltLake city USA	2010年11月11日
43	本多沢雄・仙田貴昭・西原教真・渡辺裕和・宮嶋圭太・橋本忍・岩本雄二	名古屋工業大学	セラミックス分離膜用アルミナ多孔基材の特性および耐熱衝撃性	第1回セラミックスエンジニアリングワークショップ、大阪・口頭発表	2010年11月14日
44	Y. Iwamoto	名古屋工業大学	Metal-organic precursors-derived ceramic membranes for gas separation	3 rd International Congress on Ceramics (ICC3), 大阪・口頭発表	2010年11月14日～18日
45	S. Honda, T. Senda, N. Nishihara, H. Watanabe, K. Miyajima, S. Hashimoto and Y. Iwamoto	名古屋工業大学	Estimation of Properties and Thermal Shock Resistance of Fine Porous Alumina	3 rd International Congress on Ceramics (ICC3), 大阪・口頭発表	2010年11月14日～18日
46	Mikihiro Nomura, Keita Monma, Emi Matsuyama, Sayuka Kimura, Ryo Miyake, Keisuke Utsumi	芝浦工業大学	High temperature gas separation through silica hybrid membranes prepared by using a counter diffusion CVD method	3rd International Conference on Ceramics, 164	2010年11月18日
47	野村幹弘・門間慶太・松山絵美・木村紗有佳・内海恵介・三宅遼	芝浦工業大学	分子ふるいシリカ複合膜の作製とその透過特性	膜シンポジウム2010, 212	2010年11月20日
48	喜多英敏・朱美華・笹本頌一郎・末和也・田	山口大学	A1 リッチゼオライト ZSM-5 膜の製膜と透過物性	膜シンポジウム2011口頭発表	2010年11月20日

	中一宏				
49	S. Honda, T. Senda, N. Nishihara, S. Hashimoto, T. Eda, H. Wanatabe, K. Miyajima and Y. Iwamoto	名古屋工業大学	Properties and Thermal Shock Resistance of Fine Porous Alumina for Support Substrates of Ceramic Membrane	The 27 th International Korea-Japan Seminar on Ceramics、仁川・口頭発表	2010年11月23日～26日
50	味村健一（千代田化工建設㈱） 連名：味村健一、蛙石健一（千代田化工建設㈱）、木村信啓、畑山実（JX 日鉱日石エネルギー㈱）、関根泰、菊地英一、松方正彦（早稲田大学）	千代田化工建設㈱	イソプロピルアルコールの脱水に対するゼオライト膜と蒸留を組み合わせたHybridプロセス	石油学会第40回神戸大会	2010年11月25日
51	M. Matsukata, H. Hirai, T. Hagino, K. Sawamura, Y. Sekine, E. Kikuchi	早稲田大学	Membrane Reactor for Esterification of Acetic Acid with Mordenite Membrane	<i>The 6th Conference of the Aseanian Membrane Society in conjunction with the 7th International Membrane Science and Technology Conference (AMS6/IMSTEC 10)</i>	2010年12月
52	渡部和生・村田賢史・廣田雄一朗・江頭靖幸・西山憲和	大阪大学	MCM-22 ゼオライト膜の合成と分離特性の評価	ゼオライト研究発表会	2010年12月2日
53	吉田要・佐々木優吉	一般財団法人ファインセラミックスセンター	収差補正透過型電子顕微鏡によるゼオライト観察	第26回ゼオライト研究発表会	2010年12月2日～3日
54	佐々木優吉・関川みゆき・吉田要・喜多英敏・松方正彦	一般財団法人ファインセラミックスセンター	MFI型ゼオライト分離膜の粒界構造解析	第26回ゼオライト研究発表会	2010年12月2日～3日

55	大澤謙介・阿部美枝・伊藤直次	宇都宮大学	膜化ゼオライトによる半導体洗浄用アルコールの脱水と高選択反応	大学コンソーシアムとちぎ主催第7回学生&企業研究発表会	2010年12月4日
56	S. Honda, T. Senda, N. Nishihara, S. Hashimoto, T. Eda, H. Watanabe, K. Miyajima and Y. Iwamoto	名古屋工業大学	Properties and Thermal Shock Resistance of Fine Porous Alumina for Support Substrates of Ceramic Membranes	4 th International Workshop on Advanced Ceramics(IWAC04)、名古屋・口頭発表	2010年12月10日～12日
57	西原教真・仙田貴昭・本多沢雄・渡辺裕和・宮嶋圭太・橋本忍・岩本雄二	名古屋工業大学	セラミックス分離膜用アルミナ多孔基材の熱機械特性および耐熱衝撃性	平成22年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、名古屋・口頭発表	2010年12月18日
58	野村幹弘・門間慶太・松山絵美・木村紗有佳・三宅遼・内海恵介	芝浦工業大学	新規 CVD 法を用いた水素選択透過シリカ複合膜の開発	第20回日本 MRS 学術シンポジウム「エコイノベーションを切り拓く先進材料研究 II」、F-04-I	2010年12月21日
59	M.H.Zhu, K.Tanaka, H.Kita, Y.Sasaki	山口大学	Pervaporation through Aluminum-Rich ZSM-5 Membranes	日本 MRS 学術シンポジウム口頭発表	2010年12月22日
60	本多沢雄・宮嶋圭太・岩本雄二	名古屋工業大学	ガス分離膜用多孔質基材のガス透過特性と熱・機械的特性	セラミックデータブック Vol139 89-92 ・解説記事	2011年
61	Y. Iwamoto	名古屋工業大学	Precursors-derived microporous ceramic membranes for gas separation	35th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites(ICACC'11)フロリダ・口頭発表	2011年1月23日～29日
62	S. Honda, S. Takaaki, N. Nishihara, S. Hashimoto, T. Eda, H. Watanabe, K. Miyajima, and Y. Iwamoto	名古屋工業大学	Properties and Thermal Shock Resistance of Fine Porous Alumina for Support Substrates of Ceramic Membranes	35th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites(ICACC'11) フロリダ・口頭発表	2011年1月23日～29日
63	篠矢健太郎	日立造船(株)	Development of Hitz Zeolite Membrane for Acetic Acid Dehydration	2011 AIChE Spring Meeting	2011年3月13日

64	M.H.Zhu, K.Tanaka, H.Kita	山口大学	Preparation of hydrophilic ZSM-5 membrane from the fluoride containing medium	化学工学会第76 年会口頭発表	2011年3月 22日
65	小野竜平・野村 幹弘	芝浦工業 大学	CVD 法によるゼオラ イト膜の改良	化学工学会第76 回年会、 E203	2011年3月 23日
66	内海恵介・三宅 遼・木村紗有 佳・松山絵美・ 河本高志・黒沼 良介・野村幹弘	芝浦工業 大学	シリカ複合膜の細孔径 制御メカニズムの検討	日本膜学会第33 年会、 P-15S	2011年5月 12日
67	酒井章吾・小野 竜平・玉城大 己・野村幹弘	芝浦工業 大学	対向拡散 CVD 法によ る親水性ゼオライト膜 の後処理	日本膜学会第33 年会、 P-17S	2011年5月 12日
68	河本高志・松山 絵美・木村紗有 佳・内海恵介・ 三宅遼・黒沼良 介・野村幹弘	芝浦工業 大学	シリカ複合膜による有 機溶媒 PV 分離	日本膜学会第33 年会、 P-18S	2011年5月 12日
69	M.H.Zhu, K.Tanaka, H.Kita	山口大学	Preparation of Alumi- num-rich ZSM-5Membranes	日本膜学会第33 年会発表	2011年5月 12日
70	吉田要・佐々木 優吉	一般財団 法人ファ インセラ ミックス センター	ゼオライト高分解能観 察における加速電圧の 最適化	日本顕微鏡学会 第67回学術講演 会	2011年5月 16日～18日
71	大澤謙介・佐藤 剛史・伊藤直次	宇都宮大 学	IPA 水溶液の脱水のた めのゼオライト膜の合 成と分離性能	石油学会 (JPIJS) 若手 研究者のための ポスターセッシ ョン	2011年5月 18日
72	飯田幸二・池上 真利奈・野村幹 弘	芝浦工業 大学	ゼオライト粒界制御に よる水処理用精密濾過 膜の開発	分離技術会 年 会2011, S7-P3	2011年6月 3日
73	兼宗慧太・小林 由憲・横田晃 治・野村幹弘	芝浦工業 大学	ゾルゲル処理によるゼ オライト膜改質法の開 発	分離技術会 年 会2011, S7-P1	2011年6月 3日
74	黒沼良介・河本 高志・松山絵 美・木村紗有 佳・内海恵介・ 三宅遼・野村幹 弘	芝浦工業 大学	粉末分析を利用したシ リカ複合膜蒸着法の検 討	分離技術会 年 会2011, S7-P13	2011年6月 3日
75	玉城大己・小野 竜平・酒井章 吾・野村幹弘	芝浦工業 大学	MOR ゼオライト膜の 改質法の開発	分離技術会 年 会2011, S7-P2	2011年6月 3日

76	松山絵美・木村紗有佳・内海恵介・三宅遼・黒沼良介・河本高志・野村幹弘	芝浦工業大学	高温 C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈ 分離用シリカ膜の開発	分離技術会 年会2011, S7-P14	2011年6月3日
77	廣田雄一朗・渡部和生・江頭靖幸・西山憲和	大阪大学	SAPO-34膜の合成と蒸気透過特性	分離技術年会2011	2011年6月3日
78	Mikihiro Nomura, Ryuhei Ono, Daiki Tamashiro and Shogo Sakai	芝浦工業大学	Improvement of a MOR zeolite membrane by using a novel post-treatment method	6th Joint China/Japan Chemical Engineering Symposium (CJCES), SP-O-13	2011年6月23日
79	Mikihiro Nomura, Keita Monma, Emi Matsuyama, Sayuka Kimura, Keisuke Utsumi, Ryo Miyake, Ryosuke Kuronuma, Takashi Kawamoto	芝浦工業大学	Preparation of molecular sieve silica membranes by using a O ₃ counter diffusion CVD method	6th Joint China/Japan Chemical Engineering Symposium (CJCES), SP-P-01	2011年6月23日
80	Mikihiro Nomura, Hirofumi Kawagoe, Marina Ikegami, Koji Iida	芝浦工業大学	Preparation of a MFI zeolite microfiltration membrane for water purification	6th Joint China/Japan Chemical Engineering Symposium (CJCES), SP-P-06	2011年6月23日
81	K Miyajima, T Eda, H Watanabe, Balagopal N. Nair	(株)ノリタケカンパニーリミテド	Properties of Fine Porous Alumina for Support Substrates of Ceramic Membranes	International Congress on Membranes (ICOM2011)、アムステルダム(オランダ)、ポスター発表	2011年7月24日～29日
82	Mikihiro Nomura, Ryuhei Ono, Daiki Tamashiro and Shogo Sakai	芝浦工業大学	Post-treatment of a MOR zeolite membrane by a counter diffusion CVD method using alkyl-siliconalkoxide as a reactant	Mikihiro Nomura, Ryuhei Ono, Daiki Tamashiro and Shogo Sakai	2011年7月25日
83	Mikihiro Nomura, Keita Monma, Emi Matsuyama, Sayuka Kimura, Keisuke Utsumi, Ryo Miyake, Ryosuke Kuronuma, Takashi Kawamoto	芝浦工業大学	Pore size control of silica hybrid membranes for hydrocarbon separations	International Congress on Membrane and Membrane Processes 2011, 1D-ICOM1296	2011年7月25日

84	Kiminori SATO	三菱化学 (株)	Newky developed zeolite membranes for dehydration under higher water contents and acidic conditions; MOR/MFI membrane and high-silica chabazite membrane	International Conference of membrane 2012	2011年7月 /27日
85	伊藤直次・大澤謙介・佐藤隆・徳永瑞美・佐藤剛史	宇都宮大学	Synthesis of zeolite Composite membranes and its alcohol/water separation performance	242 nd American Chemical Society National Meeting, Denver	2011年8月 29日
86	Masahiko Matsukata	早稲田大学	Tremendous Potential of Inorganic Porous Membrane Technology for Energy-saving in Chemical Industry(招待講演)	14th Asian Chemical Congress 2011	2011年9月
87	野村幹弘	芝浦工業大学	無機分離膜素材としてのゼオライトの現状と可能性	ゼオライト学会 ゼオライト夏の学校	2011年9月 2日
88	玉城大己・小野竜平・酒井章吾・野村幹弘	芝浦工業大学	対向拡散 CVD 法による MOR 膜の後処理	ゼオライト学会 ゼオライト夏の学校、14	2011年9月 2日
89	兼宗慧太・小林由憲・横田晃治・野村幹弘	芝浦工業大学	低温焼成法を利用した MFIゼオライト膜の粒界処理	ゼオライト学会 ゼオライト夏の学校、15	2011年9月 2日
90	大澤謙介・佐藤剛史・伊藤直次	宇都宮大学	親水性ゼオライトの膜化とアルコールの脱水	第5回宇都宮大学企業交流会	2011年9月 6日
91	廣田雄一朗・渡部和生・江頭靖幸・西山憲和	大阪大学	MTO 反応を利用した SAPO-34膜のゼオライト孔評価	化学工学会第43回秋季大会	2011年9月 14日
92	朱美華・田中一宏・喜多英敏	山口大学	Preparation and Characterization of High Water Permselectivity ZSM-5 Membrane	化学工学会第43回秋季大会発表	2011年9月 14日
93	松山絵美・内海恵介・黒沼良介・河本高志・野村幹弘	芝浦工業大学	対向拡散 CVD 法による高温プロパン-プロピレン分離膜の開発	化学工学会第43回秋季大会、P2C03	2011年9月 15日
94	小野竜平・酒井章吾・玉城大己・野村幹弘	芝浦工業大学	IPA 水溶液分離用ゼオライト膜の改質方法の開発	化学工学会第43回秋季大会、P2C01	2011年9月 15日
95	蛙石健一	千代田化工建設(株)	膜と蒸留を組み合わせた Hybrid 分離プロセス	分離技術会 蒸留塔の設計と新しい省エネルギー技術に関する講習会	2011年9月 30日

96	T Eda, K Miyajima, H Watanabe, Balagopal N. Nair, S Honda, Y Iwamoto	(株)ノリタケカンパニーリミテド	Porous Alumina Substrates as Supports for Zeolite Membrane	2011 AIChE Annual Meeting、ミネアポリス(アメリカ)、ポスター発表	2011年10月16日～21日
97	瓜田智也・佐藤剛史・伊藤直次	宇都宮大学	Y型ゼオライト膜の製膜とCO ₂ /CH ₄ 分離へのイオン交換の影響	第41回石油・石油化学討論会(山口)	2011年11月10日
98	野村幹弘・小野竜平・酒井章吾・玉城大己・兼宗慧太・小林由憲	芝浦工業大学	後処理によるゼオライト膜の粒界処理	日本膜学会 膜シンポジウム2011、123	2011年11月18日
99	野村幹弘・松山絵美・内海恵介・黒沼良介・河本高志	芝浦工業大学	細孔径制御による水素選択透過膜の最適化	第31回水素エネルギー協会大会、A10	2011年11月30日
100	Masahiko Matsukata	早稲田大学	Prospect of Large-scale Energy Saving of Chemical Processes with Membrane Technology(招待講演)	The 3rd Asia-Oceania Conference on Green and Sustainable Chemistry (AOC-3)	2011年12月
101	廣田雄一朗・渡部和生・江頭靖幸・西山憲和	大阪大学	SAPO-34膜の合成と蒸気透過特性	第27回ゼオライト研究発表会	2011年12月1日
102	佐々木優吉・関川みゆき・吉田要・喜多英敏	一般財団法人ファインセラミックスセンター	Al濃度の高いMFI型ゼオライト分離膜の微細構造解析	第27回ゼオライト研究発表会	2011年12月1日～2日
103	大澤謙介・佐藤隆・徳永瑞美・伊藤直次(奨励賞受賞)	宇都宮大学	アルコール濃縮への合成ゼオライト膜の利用	大学コンソーシアムとちぎ主催第8回学生&企業研究発表会	2011年12月3日
104	相澤正信	日立造船(株)	Development of Hitz Zeolite Membrane Dehydration System for Bio-Ethanol Production	3rd Asia-Oceania Conference on Green and Sustainable Chemistry	2011年12月6日
105	Masahiko Matsukata	早稲田大学	Ordered-microporous Membranes: Preparation, Properties and Prospects(招待講演)	The 36th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites	2012年1月

106	S. Honda, N. Nishihara, S. Hashimoto, T. Eda, H. Watanabe, K. Miyajima and Y. Iwamoto	名古屋工業大学	Gas Permeability and Fracture Properties of Porous Alumina with Various Pore Structures for Support Substrates of Ceramic Membranes	36th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites (ICACC'12) フロリダ・口頭発表	2012年1月22日～27日
107	T Eda, K Miyajima, H Watanabe, Balagopal N. Nair, S Honda, Y Iwamoto, M Matsukata	(株)ノリタケカンパニーリミテド	Nanoporous membranes for highly refined liquid separation technology: Development of porous substrates and modules	The 2012 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICONN 2012)、パース (オーストラリア)、ポスター発表	2012年2月5日～9日
108	飯田幸二・池上真利奈・野村幹弘	芝浦工業大学	ゼオライト精密濾過膜の開発	第14回化学工学会学生発表会東京大会、A11	2012年3月3日
109	兼宗慧太・小林由憲・野村幹弘	芝浦工業大学	in situ ゾルゲル処理によるゼオライト膜の改質	第14回化学工学会学生発表会東京大会、A10	2012年3月3日
110	玉城大己・酒井章吾・小野竜平・野村幹弘	芝浦工業大学	脱水用 MOR 膜の透過機構の検討	第14回化学工学会学生発表会東京大会、A08	2012年3月3日
111	佐藤隆・大澤謙介・佐藤剛史・伊藤直次	宇都宮大学	ZSM-5 ゼオライト膜の合成と IPA 水溶液の脱水性能	第14回化学工学会学生発表会 (東京大会)	2012年3月3日
112	徳永瑞美・佐藤剛史・伊藤直次		シリカライト膜とCHA型ゼオライト膜の合成と水/IPA選択的分離		
113	本多沢雄・西原教真・江田智一・渡辺裕和・宮嶋圭太・橋本忍・岩本雄二	名古屋工業大学	セラミック分離膜用アルミナ多孔基材の微構造と特性評価	日本材料学会東海支部第6回学術講演会名古屋・口頭発表	2012年3月5日
114	松山絵美・内海恵介・黒沼良介・河本高志・野村幹弘	芝浦工業大学	炭化水素選択透過シリカ複合膜の製膜条件検討	化学工学会第77回年会、F113	2012年3月15日
115	野村幹弘・飯田幸二・池上真利奈	芝浦工業大学	ゼオライト精密濾過膜の作製とその透過特性	化学工学会第77回年会、F108	2012年3月15日

116	廣田雄一朗・渡部和生・内田幸明・江頭靖幸・西山憲和	大阪大学	SAPO-34膜の蒸気透過特性と透過機構	化学工学会第77年会	2012年3月15日
117	松方正彦・三瓶潤・倉本敬史・関根 泰・菊地英一	早稲田大学	アルミノリン酸塩系ゼオライトAlPO ₄ -18の薄膜化	化学工学会第77年会	2012年3月15日～17日
118	松方正彦・豊田真琴・古畑泰介・関根 泰・菊地英一	早稲田大学	NaY型ゼオライト膜の膜形成過程	化学工学会第77年会	2012年3月15日～17日
119	松方正彦・檜島雅俊・今西勇平・関根 泰・菊地英一	早稲田大学	MOR 膜による水 / 酢酸蒸気透過分離挙動の検討	化学工学会第77年会	2012年3月15日～17日
120	本多沢雄・西原教真・江田智一・渡辺裕和・宮嶋圭太・橋本忍・岩本雄二	名古屋工業大学	分離膜支持基材用アルミナ多孔体の微構造と特性評価	日本セラミックス協会2012年年会 京都・口頭発表	2012年3月19日～21日
121	佐々木優吉・関川みゆき・吉田要・Meiha Zhu、喜多英敏	一般財団法人ファインセラミックスセンター	SDA-freeMFI 型ゼオライト分離膜の微細構造解析	セラミックス協会2012年年会	2012年3月19日～21日
122	伊藤直次・大澤謙介・佐藤隆・徳永瑞美・佐藤剛史	宇都宮大学	Dehydration of isopropyl alcohol-water mixture with zeolite Composite membranes for introducing an energy-conservation process	243 rd American Chemical Society National Meeting, San Diego	2012年3月26日
123	味村健一（千代田化工建設㈱） 連名：味村健一，蛙石健一（千代田化工建設㈱），井原学，福田紘人，木村信啓（JX日鉱日石エネルギー㈱），松方正彦（早稲田大学）	千代田化工建設㈱	イソプロピルアルコールの脱水に対するゼオライト膜と蒸留によるHybridプロセスの省エネ効果	日本膜学会第34年会	2012年5月8日
124	杉山雄飛・兼宗慧太・小野竜平・野村幹弘	芝浦工業大学	疎水性ゼオライト膜の後処理検討	日本膜学会第34年会、P-18S	2012年5月8日

125	池田歩・松山絵美・内海恵介・黒沼良介・河本高志・野村幹弘	芝浦工業大学	高温炭化水素分離用シリカ膜の開発	日本膜学会第34年会、P-14S	2012年5月8日
126	兼宗慧太・杉山雄飛・野村幹弘	芝浦工業大学	後処理によるゼオライト粒界の透過特性制御	日本膜学会第34年会、P-51S	2012年5月8日
127	廣田雄一朗・渡部和生・内田幸明・江頭靖幸・西山憲和	大阪大学	シリコアルミノリン酸塩ゼオライト SAPO-34 の薄膜化と蒸気透過特性	日本膜学会	2012年5月8日
128	松方正彦・豊田真琴・伴野泰介・関根 泰・菊地英一	早稲田大学	NaY型ゼオライト膜形成におけるUSY種結晶の役割	日本膜学会第34年会	2012年5月8日～9日
129	松方正彦・倉本敬史・三瓶潤・関根 泰・菊地英一	早稲田大学	AlPO ₄ -18膜の製膜条件および水 / 酢酸蒸気透過分離性能の検討	日本膜学会第34年会	2012年5月/8日～9日
130	佐々木優吉・関川みゆき・吉田要・Meiha Zhu、喜多英敏	一般財団法人ファインセラミックスセンター	高Al濃度 SDA-freeMFI型ゼオライト分離膜の微細構造解析	日本膜学会第34会年会	2012年5月8日～9日
131	Kaname Yoshida and Yukichi Sasaki	一般財団法人ファインセラミックスセンター	Optimum Accelerating Voltage for HRTEM Imaging of the Zeolites	3 rd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations	2012年5月9日～11日
132	吉田要・佐々木優吉・倉田博基	一般財団法人ファインセラミックスセンター	収差補正 TEM によるゼオライト高分解能観察	日本顕微鏡学会第68回学術講演会	2012年5月14日～16日
133	本多沢雄・西原教真・橋本忍・江田智一・渡辺裕和・宮嶋圭太・岩本雄二	名古屋工業大学	セラミック分離膜用アルミナ多孔基材の微構造と特性	粉体粉末冶金協会平成24年度春季大会 京都・口頭発表	2012年5月22日～24日
134	石田 潤・大澤謙介・佐藤剛史・伊藤直次	宇都宮大学	IPA-H ₂ O 分離のための Y型ゼオライト膜	石油学会第55年会 若手研究者のためのポスターセッション (東京)	2012年5月25日
135	松方正彦・豊田真琴・伴野泰介・関根 泰・菊地英一	早稲田大学	イソプロピルアルコールの脱水用 Y型ゼオライト膜の開発	第1回 JACI/GSC シンポジウム	2012年6月12日～13日

136	松山絵美・内海 惠介・黒沼良 介・河本高志・ 池田歩・春日部 尚国・野村幹弘	芝浦工業 大学	省エネルギープロセス 実現のための高温炭化 水素分離膜の開発	第1回 JACI/GSC シン ポジウム (第12 回 GSC シンポ ジウム)、A-41	2012年6月 13日
137	玉城大己・酒井 章吾・小野竜 平・野村幹弘	芝浦工業 大学	脱水用蒸留塔効率化の ためのゼオライト膜開 発	第1回 JACI/GSC シン ポジウム (第12 回 GSC シンポ ジウム)、A-40	2012年6月 13日
138	藤田優	日立造船 (株)	セラミック膜の発展と ゼオライト無機膜を用 いたバイオエタノール 濃縮・脱水技術の開発	食品膜・分離技 術研究会 第24 回春季研究例会	2012年6月 19日
139	M. Matsukata, T. Furuhata, M. Toyoda, Y. Sekine, E. Kiku- chi	早稲田大 学	Control of the Thickness and Compactness of Y-type Zeolite Mem- brane(招待講演)	12th Interna- tional Confer- ence on Inor- ganic Membranes	2012年7月
140	K.Osawa, J. Ishida, T. Sato, N. Itoh, Y. Hasega- wa, Y. Kiyozumi	宇都宮大 学	Post-treated FAU Zeolite Composite Membranes for Dehydration of Iso- propyl Alcohol-Water Mixture	12 th International Conference on Inorganic Mem- branes (オラン ダ)	2012年7月 3日
141	H Watanabe, T Eda, K Miyajima, Balagopal N. Nair	(株)ノリタ ケカンパ ニーリミ テド	Zeolite Membrane for highly refined liquid separation technology : Development of porous substrate and module	International Congress on In- organic Mem- branes (ICIM12)、 エンスヘーデ (オランダ)、 ポスター発表	2012年7月 9日～13日
142	S. Honda, N. Nishihara, T. Eda, H. Watanabe, K. Miyajima, Y. Iwamoto	名古屋工 業大学	Gas permeability and fracture properties of porous alumina for sup- port substrates of ce- ramic separation mem- branes.	12th Internation- al Conference on Inorganic Mem- branes(ICIM12) オランダ・ポス ター発表	2012年7月 9日～13日
143	S. Honda, S. Hashimoto, M. Matsukata, Y. Iwamoto	名古屋工 業大学	The Thermal stress anal- ysis of Porous ceramic support tube in module of ceramic separation membranes.	12th Internation- al Conference on Inorganic Mem- branes(ICIM12) オランダ・ポス ター発表	2012年7月 9日～13日
144	Kiminori SATO	三菱化学 (株)	Dehydration perfor- mance for practically available high-silica CHA-type zeolite mem-	12th Internation- al Conference on Inorganic mem- branes	2012年7月 10日

			branes		
145	Mikihiro Nomura, Emi Matsuyama, Ryosuke Kuronome, Takashi Kawamoto, Ayumi Ikeda, and Naokuni Kasukabe	芝浦工業大学	High temperature propane/propylene separation through a silica hybrid membrane	Proc. of 12th International Conference on Inorganic Membranes, O1A.2, Twente, The Netherlands	2012年 7 月 10 日
146	Mikihiro Nomura, Ryuhei Ono, Daiki Tamashiro, and Shogo Sakai	芝浦工業大学	novel CVD treatment for a MOR zeolite membrane	Proc. of 12th International Conference on Inorganic Membranes, P2.79, Twente, The Netherlands	2012年 7 月 12 日
147	Masahiko Matsukata, Makoto Toyoda, Taisuke Furuhata, Yasushi Sekine and Eiichi Kikuchi	早稲田大学	Optimization of Synthesis Procedure for NaY Zeolite Membrane	ZMPC2012 Pre-Symposium	2012年 7 月 26 日 ~ 27 日
148	Masahiko Matsukata, Makoto Toyoda, Taisuke Furuhata, Yasushi Sekine, Eiichi Kikuchi	早稲田大学	On the formation mechanism of NaY zeolite membrane	ZMPC2012	2012年 7 月 28 日 ~ 8 月 1 日
149	Mikihiro Nomura, Ryuhei Ono, Daiki Tamashiro, and Shogo Sakai	芝浦工業大学	Post-treatment of a MOR zeolite membrane for improvement of water permselectivity	Proc. of International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2012, Hiroshima Aster Plaza, Japan, P-204	2012年 7 月 31 日
150	Mikihiro Nomura, Keita Kanemune, Yoshinori Kobayashi, and Yuto Sugiyama	芝浦工業大学	A novel post-treatment for hydrophobic MFI membranes	Proc. of International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2012, Hiroshima Aster Plaza, Japan, P-166	2012年 7 月 31 日
151	Yuichiro Hirota, Kazuo Watanabe, Yoshiaki Uchida, Yasuyuki Egashira and Norikazu Nishiyama	大阪大学	SAPO-34 membranes for gas separation and vapor permeation –Effect of zeolitic and non-zeolitic pathways–	ZMPC2012	2012年 7 月 31 日

152	Yuichiro Hirota, Kazuo Watanabe, Yoshiaki Uchida, Yasuyuki Egashira, Kaname Yoshida, Yukichi Sasaki and Norikazu Nishiyama	大阪大学	Coke deposition in the SAPO-34 membranes for examining the effects of zeolitic and non-zeolitic pathways on the permeation and separa- tion properties in gas and vapor permeations	<i>J. Membr. Sci.</i> , 415-416, 176-180 (2012)	2012年 8 月
153	M.Zhu, I.Kumakiri, K.Tanaka, H.Kita	山口大学	Dehydration of Acetic Acid and esterification product by ZSM-5 membrane	International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC2012)	2012年 8 月 1 日
154	池田歩・河本高 志・松山絵美・ 内海恵介・黒沼 良介・野村幹弘	芝浦工業 大学	シリカ膜の逆浸透分離 の可能性検討	化学工学会横浜 大会2012、P152	2012年 8 月 30日
155	杉山雄飛・兼宗 慧太・飯田幸 二・小野竜平・ 野村幹弘	芝浦工業 大学	MFI ゼオライト膜の粒 界処理方法の検討	化学工学会横浜 大会2012、P164	2012年 8 月 30日
156	Bukhari Abudullah ・小 野竜平・酒井章 吾・玉城大己・ 杉本雅樹・吉川 正人・佐々木優 吉・野村幹弘	芝浦工業 大学	イオンビーム照射による 親水性セラミック膜 の改質	化学工学会横浜 大会2012、P136	2012年 8 月 30日
157	S. Honda, N. Nishihara, S. Hashimoto, T. Eda, H. Watanabe, K. Miyajima, Y. Iwamoto	名古屋工 業大学	Gas Permeability and Fracture Behavior of Porous Alumina for Support Substrates of Ceramic Membranes.	International Workshop on Advanced Ce- ramics (IWAC05) ロン ドン・口頭発表	2012年 9 月 9 日～11日
158	松方正彦・豊田 真琴・倉下将 光・関根 泰・ 菊地英一	早稲田大 学	Clear solution を用いた NaY型ゼオライト膜の 合成	化学工学会第44 回秋季大会	2012年 9 月 19日～21日
159	松方正彦・今西 勇平・関根泰・ 菊地英一	早稲田大 学	MOR/Y ハイブリッド ゼオライト膜の合成	化学工学会第44 回秋季大会	2012年 9 月 19日～21日
160	野村幹弘・兼宗 慧太・杉山雄飛	芝浦工業 大学	溶解物処理によるゼオ ライト膜の改質	化学工学会第44 回秋季大会、 V108	2012年 9 月 19日
161	M.Zhu, I.Kumakiri, K.Tanaka, H.Kita	山口大学	Preparation and charac- terization of MOR membrane	化学工学会第44 回秋季大会	2012年 9 月 19日

162	玉城大己・小野竜平・酒井章吾・Bukhari Abudullah・杉本雅樹・吉川正人・佐々木優吉・野村幹弘	芝浦工業大学	イオンビーム照射によるゼオライト膜の透過性改善	化学工学会第44回秋季大会、XA2P01	2012年9月20日
163	松山絵美・内海恵介・黒沼良介・河本高志・池田歩・野村幹弘	芝浦工業大学	シリカ複合膜の高温二酸化炭素透過特性	化学工学会第44回秋季大会、XA2P03	2012年9月20日
164	篠矢健太郎	日立造船(株)	高透過性ゼオライト膜エレメントの実用化	化学工学会 第44回秋季大会	2012年9月20日
165	石田潤・大澤謙介・佐藤剛史・伊藤直次(分離プロセス部会賞受賞)	宇都宮大学	Y型ゼオライト膜によるIPA-H ₂ O蒸気の連続回分脱水	化学工学会第44回秋季大会(仙台)	2012年9月20日
166	Mikihiro Nomura, Shogo Sakai, Ryuhei Ono, Daiki Tamashiro, Abudullah Bukhari, Masaki Sugimoto, Masato Yoshikawa and Yukichi Sasaki	芝浦工業大学	Improvement of MOR zeolite membranes by using ion beam irradiation	Proc. of IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, D-3-P26-015	2012年9月26日
167	野村幹弘・酒井章吾・小野竜平・玉城大己, Bukhari Abudullah・杉本雅樹・吉川正人・佐々木優吉	芝浦工業大学	ゼオライト脱水膜のイオンビーム処理による改質	第7回高崎量子応用研究シンポジウム、2P-24	2012年10月12日
168	杉山雄飛・兼宗慧太・飯田幸二・小野竜平・野村幹弘	芝浦工業大学	MFI膜の後処理検討	化学工学会膜工学分科会 第11回無機膜研究会、P09	2012年10月26日
169	松山絵美・内海恵介・池田歩・野村幹弘	芝浦工業大学	高温ガス分離用シリカ複合膜の開発	化学工学会膜工学分科会 第11回無機膜研究会、P02	2012年10月26日
170	新村杏奈・廣田雄一朗・内田幸明・江頭靖幸・, 西山憲和	大阪大学	SAPO-34膜の蒸気透過と透過機構	膜シンポジウム2012	2012年10月26日

171	池田歩・河本高志・松山絵美・内海恵介・杉本雅樹・吉川正人・野村幹弘	芝浦工業大学	シリカ逆浸透膜の開発	日本膜学会 膜シンポジウム 2012、P-9	2012年11月6日
172	兼宗慧太・杉山雄飛・野村幹弘	芝浦工業大学	溶解物処理による MFI 膜の PV 性能向上	日本膜学会 膜シンポジウム 2012、P-28	2012年11月6日
173	野村幹弘・酒井章吾・小野竜平・玉城大己・Bukhari Abudullah , 杉本雅樹・吉川正人・佐々木優吉	芝浦工業大学	ゼオライト膜の粒界透過検討	日本膜学会 膜シンポジウム 2012、105	2012年11月6日
174	松方正彦・池田岳郎	早稲田大学	ガス・蒸気吸着を利用したゼオライト分離膜の構造評価法に関する検討	第26回日本吸着学会研究発表会	2012年11月14日～15日
175	野村幹弘・酒井章吾・小野竜平・玉城大己・Bukhari Abudullah ・杉本雅樹・吉川正人・佐々木優吉	芝浦工業大学	高エネルギーイオンビームを用いたゼオライト膜の後処理	第28回ゼオライト研究発表会、C2	2012年11月29日
176	小野竜平・玉城大己・Bukhari Abudullah ・野村幹弘	芝浦工業大学	アルカリ後処理を用いた MOR 膜の透過機構検討	第28回ゼオライト研究発表会、C3	2012年11月29日
177	吉田要・佐々木優吉・倉田博基	一般財団法人ファインセラミックスセンター	球面収差補正 TEM によるゼオライト骨格微細構造の可視化	第28回ゼオライト研究発表会	2012年11月29日～30日
178	佐々木優吉・吉田要・関川みゆき・今西勇平・松方正彦	一般財団法人ファインセラミックスセンター	MOR 水分離膜の微細構造解析	第28回ゼオライト研究発表会	2012年11月29日～30日
179	松方正彦・豊田真琴・倉下将光	早稲田大学	Clear solution 中における NaY 型ゼオライト膜の成長過程	第28回ゼオライト研究発表会	2012年11月29日～30日
180	本多沢雄・江田智一・渡辺裕和・宮嶋圭太・橋本忍・岩本雄二	名古屋工業大学	セラミック分離膜用アルミナ多孔体の微構造と疲労特性評価	平成24年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会 名古屋・口頭発表	2012年12月1日

181	浅利祥広	日立造船 株	ゼオライト膜脱水システムの開発	日本伝熱学会関西支部 第3回講演討論会	2012年12月 20日
182	Mikihiro Nomura	芝浦工業 大学	The frontline of Inorganic Membranes ~ Efficient energy utilization through an inorganic membrane ~	eminar at Chungnam National University	2013年1月 24日
183	S. Honda, N. Nishihara, S. Hashimoto, T. Eda, H. Watanabe, K. Miyajima, Y. Iwamoto	名古屋工 業大学	Permeability and Fracture Properties of Porous Alumina for Support Substrates of Ceramic Membranes.	37th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites (ICACC'13) フロリダ・口頭発表	2013年1月 27日～2月 1日
184	蛙石健一（千代田化工建設株）	千代田化 工建設株	蒸留塔とゼオライト分離膜を組み合わせた省エネ化、およびコプロ技術導入の効果（イソプロピルアルコールと水の分離を例に）	化学工学会戦略企画センターワークショップ「石油化学コンピナートにおける技術革新の展望」	2013年2月 6日
185	S. Honda, N. Nishihara, S. Hashimoto, T. Eda, K. Miyajima, B. NAIT-ALI, D. Smith, Y. Iwamoto	名古屋工 業大学	Effect of microstructure on properties of porous alumina for support substrates of permselective ceramic membranes.	2 nd International Symposium on Ceramics Nanotune Technology 名古屋・口頭発表	2013年3月 7日～8日
186	山本彬永・廣田雄一朗・内田幸明・江頭靖幸・西山憲和	大阪大学	種結晶法を用いたMCM-22膜の合成と蒸気透過法による水/IPA分離	化学工学会第78年会	2013年3月 17日
187	石田潤・大澤謙介・佐藤剛史・伊藤直次	宇都宮大 学	循環式 VP 試験器を用いた Y 型ゼオライト膜による IPA 脱水過程の追跡	化学工学会第78年会（大阪）	2013年3月 17日
188	朱美華・山本琢也・熊切泉・田中一宏・佐々木優吉・喜多英敏	山口大学	F イオン存在下の水熱合成で製膜したゼオライト膜の透過物性	化学工学会第78年会	2013年3月 17日
189	松方正彦・倉本敬史	早稲田大 学	種結晶担持状態が AlPO ₄ -18膜の水 / 酢酸分離性能に及ぼす影響	化学工学会第78年会	2013年3月 17日～19日
190	松方正彦・池田岳郎・飯島優貴	早稲田大 学	吸着を用いたゼオライト分離膜のミクロ構造評価法の開発	化学工学会第78年会	2013年3月 17日～19日

191	松方正彦・豊田真琴・倉下将光	早稲田大学	Clear solution を用いた水 / イソプロピルアルコール蒸気透過分離用 NaY 型ゼオライト膜の調製	化学工学会第78年会	2013年3月17日～19日
192	本多沢雄・江田智一・渡辺裕和・宮嶋圭太・橋本忍・岩本雄二	名古屋工業大学	セラミック分離膜支持基材用アルミナ多孔体の微構造と疲労特性	日本セラミックス協会2013年年会 東京・口頭発表	2013年3月17日～19日
193	松山絵美・内海恵介・池田歩・棚橋僚・野村幹弘	芝浦工業大学	シリカ複合膜を用いたメタン / エタン分離	化学工学会第78回年会、Q203	2013年3月18日
194	小野竜平・玉城大己・Bukhari Abudullah・北嶋元樹・松山絵美・野村幹弘	芝浦工業大学	アルカリ後処理による MOR 膜の透過機構検討	化学工学会第78回年会、Q202	2013年3月18日
195	Mikihiro Nomura	芝浦工業大学	Innovative separation method for a target gas using a counter diffusion deposition method ~ Efficient separation of hydrocarbons through ceramic membranes ~	AUTM Asia 2013	2013年3月20日
196	Kiminori SATO	三菱化学(株)	Vapor permeation performance of high-silica CHA-type zeolite membranes for an industrial application of 2-propanol dehydration	International Scientific Conference on Pervaporation, Vapor Permeation and Membrane Distillation	2013年5月13日
197	松山絵美・池田歩・棚橋僚・佐々木美沙・野村幹弘	芝浦工業大学	低級炭化水素分離用シリカ複合膜の微細孔制御	日本膜学会第35年会、1AB-1, (2013)	2013年5月20日
198	島崎恭多・内海恵介・松山絵美・池田歩・棚橋僚・佐々木美沙・野村幹弘	芝浦工業大学	二酸化炭素吸収を組み合わせた水素透過シリカ膜反応器の検討	日本膜学会第35年会、P-5S, (2013)	2013年5月20日
199	北嶋元樹・, Bukhari Abudullah・玉城大己・杉本雅樹・吉川正人・佐々木優吉・松山絵美・野村幹弘	芝浦工業大学	SOD膜の透過機構検討	日本膜学会第35年会、P-6S, (2013)	2013年5月20日

	弘				
200	山本琢也・熊切泉・田中一宏・佐々木優吉・喜多英敏	山口大学	Si/Al 比の異なる MFI 型ゼオライト膜の製膜と透過物性	日本膜学会第35年会発表	2013年5月20日
201	松方正彦・豊田真琴・倉下将光	早稲田大学	NaY型ゼオライト膜の支持体内外への製膜手法の検討	日本膜学会第35年会	2013年5月20日～21日
202	松方正彦・倉本敬史	早稲田大学	前駆体ゲルの調製条件がAIP ₄ -18膜の水/酢酸分離性能に及ぼす影響	日本膜学会第35年会	2013年5月20日～21日
203	松方正彦・今西勇平	早稲田大学	モルデナイト/Y型ゼオライト複合化による水/酢酸蒸気透過分離特性の向上	日本膜学会第35年会	2013年5月20日～21日
204	松方正彦・飯島優貴・池田岳郎	早稲田大学	Na-ZSM-5 分離膜への炭化水素吸着特性の検討	日本膜学会第35年会	2013年5月20日～21日
205	佐々木優吉・関川みゆき・吉田要・Meiha Zhu、喜多英敏	一般財団法人ファイナセラミックスセンター	高Al濃度 SDA-freeMFI 型ゼオライト分離膜の微細構造解析 2	日本膜学会第35年会	2013年5月20日～21日
206	吉田要・佐々木優吉・倉田博基	一般財団法人ファイナセラミックスセンター	ゼオライト空孔内の定量的 AC-HRTEM 観察	日本顕微鏡学会第69回学術講演会	2013年5月20日～22日
207	矢野和宏	日立造船(株)	ゼオライト分離膜の実用化と今後の展開について	日本膜学会 第35回年会	2013年5月21日
208	江田智一・渡邊裕和・宮嶋圭太・本多沢雄・岩本雄二	(株)ノリタケカンパニーリミテド	規則性脱水膜用セラミックス多孔質基材の開発	日本膜学会第35年会、東京、口頭発表	2013年5月21日
209	味村健一(千代田化工建設(株))	千代田化工建設(株)	シミュレーションによる IPA と酢酸の脱水に	日本膜学会第35年会	2013年5月21日

	連名：味村健一，蛙石健一（千代田化工建設(株)），井原学，福田紘人，木村信啓，濱松辰雄（JX 日鉱日石エネルギー(株)），松方正彦（早稲田大学）		対する膜と蒸留のHybridプロセス検討		
210	棚橋僚・松山絵美・池田歩・島崎恭多・佐々木美沙・野村幹弘	芝浦工業大学	シリカ複合膜の高温ガス透過特性	分離技術会 年会2013、S7-P9，(2013)	2013年5月24日
211	池田歩・松山絵美・棚橋僚・島崎恭多・佐々木美沙・野村幹弘	芝浦工業大学	シリカ膜の逆浸透特性評価	分離技術会 年会2013、S7-P1，(2013)	2013年5月24日
212	S. Honda, N. Nishihara, T. Eda, H. Watanabe, K. Miyajima, S. Hashimoto, B. Nait Ari, D. S. Smith and Y. Iwamoto	名古屋工業大学	Influence of microstructure on Properties of Porous Alumina for Support Substrates of Ceramic Membranes	10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology(PACRIM10) サンディエゴ・口頭発表	2013年6月2日～7日
213	S. Honda, S. Hashimoto, T. Eda, H. Watanabe, K. Miyajima and Y. Iwamoto	名古屋工業大学	Gas permeation and fatigue properties of macroporous porous alumina for porous tubular support for microporous ceramic membranes	6th International Zeolite membrane Meeting(IZMM2013) 済州島（韓国）・ポスター発表	2013年6月15日～19日
214	Tomohisa KIKUCHI	三菱化学(株)	Dehydration performance of High-silica CHA-type Zeolite Membranes for Industrial Purposes	6 th international zeolite membrane meeting	2013年6月17日～18日
215	Mikihiro Nomura, Daiki Tamashiro, Abudullah Bukhari, Ryuhei Ono, Motoki Kitajima, Emi Matsuyama, Masaki Sugimoto, Masato Yoshikawa and Yukichi Sasaki	芝浦工業大学	Effects of high energy ion beam irradiation on permeation properties through MOR membranes	6th International Zeolite Membrane Meeting (IZMM-6), PP07, (2013)	2013年6月17日

216	Keita Kanemune, Koji Iida, Yuto Sugiyama, Shusuke Ikarugi, Emi Matsuyama and Mikihiro Nomura	芝浦工業大学	Selective filling treatment of intercrystalline pathways of MFI membranes	International Zeolite Membrane Meeting (IZMM-6), PP04, (2013)	2013年 6月 17日
217	Mikihiro Nomura, Ryuhei Ono, Daiki Tamashiro, Abudullah Bukhari, Motoki Kitajima and Emi Matsuyama	芝浦工業大学	Pore size measurement for water permselective intercrystalline pathways of MOR membranes	6th International Zeolite Membrane Meeting (IZMM-6), OP11, (2013)	2013年 6月 18日
218	野村幹弘・池田歩・棚橋僚・島崎恭多・小松崎真・佐々木美沙・松山絵美	芝浦工業大学	過酷分離系のための無機逆浸透膜の開発	東京都立産業技術研究センター平成25年度研究成果発表会、95 p, (2013)	2013年 6月 21日
219	S. Honda, N. Nishihara, T. Eda, H. Watanabe, K. Miyajima, S. Hashimoto, B. Nait Ari, D. S. Smith and Y. Iwamoto	名古屋工業大学	Effect of microstructure on properties of porous alumina for support substrates of permselective ceramic membranes	13th International Conference of the European Ceramic Socieity(ECS2013) リモージュ(フランス)・口頭発表	2013年 6月 23日～27日
220	Masahiko Matsukata, Yuhei Imanishi, Masatoshi Narashima	早稲田大学	Effect of Na ⁺ Cation on the Water/Acetic Acid Separation through Mordenite Membrane	17th International Zeolite Conference	2013年 7月 7日～12日
221	Y. Sasaki, K. Yoshida, S. Sekigawa, Y. Imanishi, M. Toyota and M. Matsukata	一般財団法人ファインセラミックスセンター	Microstructure Analysis of highly water permeable zeolite MOR	17 th International Zeolite Conference	2013年 7月 7日～12日
222	M.Zhu, T.Yamamoto, I.K.umakiri, K.Tanaka, H.Kita	山口大学	Acid-durable Zeolite Membranes for Esterification Reactions	11th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors	2013年 7月 9日
223	Kiminori SATO	三菱化学(株)	Synthesis of up-scaled tubular high-silica CHA-type zeolite membranes for application to 2-propanol dehydration under high temperatures and pressures	International Zeolite Conference	2013年 7月 13日

224	Mikihiro Nomura, Daiki Tamashiro, Motoki Kitajima and Emi Matsuyama	芝浦工業大学	A new approach for permeation mechanism through zeolite membranes	1st joint Workshop between Chungnam National University and Shibaura Institute of Technology on Green Energy Chemistry, O-02, (2013)	2013年7月29日
225	Ayumi Ikeda, Emi Matsuyama, Ryo Tanahashi, Kyota Shimazaki, Misa Sasaki and Mikihiro Nomura	芝浦工業大学	Preparation of silica RO membranes for efficient energy conversion	1st joint Workshop between Chungnam National University and Shibaura Institute of Technology on Green Energy Chemistry, P-03, (2013)	2013年7月29日
226	松方正彦・飯島優貴・瀬下雅博	早稲田大学	吸着を利用したZSM-5型ゼオライト膜の成長過程の検討	化学工学会盛岡大会2013（三支部合同大会）	2013年8月8日～9日
227	松方正彦・倉下将光・瀬下雅博	早稲田大学	NaY型ゼオライト膜の支持体内および外表面外への製膜手法の検討	化学工学会盛岡大会2013（三支部合同大会）	2013年8月8日～9日
228	Daiki Tamashiro, Ryuhei Ono, Abudullah Bukhari, Motoki Kitajima, Masaki Sugimoto, Masato Yoshikawa, Yukichi Sasaki, Emi Matsuyama and Mikihiro Nomura	芝浦工業大学	MOR zeolite membranes for efficient biomass energy conversion	International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems 2013, IIC-P8	2013年9月4日
229	Mikihiro Nomura, Emi Matsuyama, Ayumi Ikeda, Ryo Tanahashi, Kyota Shimazaki and Misa Sasaki	芝浦工業大学	High temperature CO ₂ separation through silica hybrid membranes	International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems 2013, IIC-P5	2013年9月4日
230	Ayumi Ikeda, Emi Matsuyama, Ryo Tanahashi, Kyota Shimazaki, Misa Sasaki and Mikihiro Nomura	芝浦工業大学	Preparation of silica RO membranes by using a counter diffusion CVD method	International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems 2013, IIC-P4	2013年9月4日

231	本多沢雄・西原教真・橋本忍・江田智一・渡辺裕和・宮嶋圭太・ Benoit NAIT-ALI, David S. SMITH ・岩本雄二	名古屋工業大学	セラミック分離膜支持基材用アルミナ多孔体物性に及ぼす微構造の影響	日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム 長野・口頭発表	2013年9月4日～6日
232	松方正彦・今西勇平・丹地真理・瀬下雅博	早稲田大学	Adsorption-desorption法による MOR 膜の水 / 酢酸吸着特性検討	化学工学会第45回秋季大会	2013年9月16日～18日
233	松方正彦・倉本敬史・石黒創之介	早稲田大学	AlPO ₄ -18膜の製膜過程および水 / 酢酸透過分離性能の検討	化学工学会第45回秋季大会	2013年9月16日～18日
234	松方正彦	早稲田大学	蒸留 - 分離膜のハイブリッド化による省エネルギー技術の開発	化学工学会第45回秋季大会	2013年9月16日～18日
235	野村幹弘・池田歩・棚橋僚・島崎恭多・小松崎真・佐々木美沙・松山絵美	芝浦工業大学	シリカ系逆浸透膜の開発	化学工学会第45回秋季大会、P102, (2013)	2013年9月16日
236	石田潤・大澤謙介・佐藤剛史・伊藤直次	宇都宮大学	層流域でのIPA-水混合蒸気のVP脱水過程の解析	化学工学会第45回秋季大会(岡山)	2013年9月17日
237	Mikihiro Nomura	芝浦工業大学	Potential for high temperature gas separation through inorganic membranes	2nd International Symposium on Clean Technology, B-1, (2013),	2013年9月26日
238	H Watanabe, T Eda, K Miyajima	(株)ノリタケカンパニーリミテド	Development of porous substrates and modules as supports for zeolite membranes	International Conference on Membranes (ICM 2013)、ケララ(インド)、ポスター発表	2013年10月3日～6日
239	野村幹弘・玉城大己・北嶋元樹・松山絵美・杉本雅樹・吉川正人・佐々木優吉	芝浦工業大学	イオンビーム処理によるSOD膜の透過特性変化	第8回高崎量子応用研究シンポジウム、1P-38, (2013)	2013年10月10日
240	池田歩・松山絵美・棚橋僚・島崎恭多・小松崎真・佐々木美沙・野村幹弘	芝浦工業大学	無機材料による新規逆浸透分離膜の開発	日本化学会 第3回CSJ化学フェスタ2013、P8-111, (2013)	2013年10月23日

241	北嶋元樹・玉城大己・杉本雅樹・吉川正人・佐々木優吉・松山絵美・野村幹弘	芝浦工業大学	SODゼオライト膜のイオンビーム処理	化学工学会膜工学分科会 第12回無機膜勉強会、P-1	2013年10月25日
242	池田歩・松山絵美・棚橋僚・島崎恭多・小松崎真・佐々木美沙・野村幹弘	芝浦工業大学	シリカ膜のガス分離、透水試験性能	化学工学会膜工学分科会 第12回無機膜勉強会、O-2	2013年10月25日
243	新村杏奈・廣田雄一朗・田中俊輔・内田幸明・江頭靖幸・西山憲和	大阪大学	二次成長法を用いたSAPO-34膜の迅速合成	第12回無機膜勉強会	2013年10月26日
244	Tomohiro KYOTANI	三菱化学(株)	Up-scaled tubular high-silica CHA-type zeolite membranes for industrial purposes	2013 Annual Meeting of the American Institute of Chemical Engineers, San Francisco, CA, USA	2013年11月6日
245	新村杏奈・廣田雄一朗・田中俊輔・内田幸明・江頭靖幸・西山憲和	大阪大学	種結晶を用いた二次成長法によるSAPO-34膜の迅速合成	膜シンポジウム2013	2013年11月7日
246	野村幹弘・松山絵美・池田歩・棚橋僚・小松崎真・佐々木美沙	芝浦工業大学	シリカ膜によるC10炭化水素分離の検討	石油学会 第43回石油・石油化学討論会、1B04, (2013)	2013年11月14日
247	S. Honda, Y. Daiko, S. Hashimoto, T. Eda, H. Watanabe, K. Miyajima, B. Nait Ari, D. S. Smith and Y. Iwamoto	名古屋工業大学	Effect of Pore Microstructure on Properties of Porous Alumina for Support Substrates of Permselective Ceramic Membranes	The 30th Japan-Korea International Seminar on Ceramics 北九州・口頭発表	2013年11月20日～23日
248	野村幹弘・小野竜平・玉城大己・北嶋元樹・松山絵美	芝浦工業大学	アルカリ後処理を利用したMOR膜の透過機構詳細検討	第29回ゼオライト研究発表会、C9, (2013)	2013年11月27日
249	新村杏奈・廣田雄一朗・田中俊輔・内田幸明・江頭靖幸・西山憲和	大阪大学	種結晶を用いた2次成長法によるSAPO-34膜の迅速合成	ゼオライト研究発表会	2013年11月27日

250	松方正彦・今西 勇平・丹地真 理・瀬下雅博	早稲田大 学	Adsorption-desorption 法 による MOR 膜の水 / 酢酸吸着特性および透 過分離挙動の検討	第29回ゼオライ ト研究発表会	2013年11月 27日～28日
251	吉田要・佐々木 優吉・倉田博基	一般財団 法人ファ インセラ ミック センター	ゼオライト空孔内の TEM 像コントラスト 評価	第29回ゼオライ ト研究発表会	2013年11月 27日～28日
252	佐々木優吉・関 川みゆき・吉田 要・ Meiha Zhu、喜多英敏	一般財団 法人ファ インセラ ミック センター	MFI型ゼオライト分離 膜に形成された階層構 造の解析	第29回ゼオライ ト研究発表会	2013年11月 27日～28日
253	Motoki Kitajima, Daiki Tamashiro, Emi Matsuyama, Masaki Sugimo- to, Masato Yo- shikawa, Yukichi Sasaki and Mikihiro Nomura	芝浦工業 大学	Permeation improve- ments of SOD mem- branes by using ion beams	The 23rd Annual Meeting of Ma- terials Research Society of Japan Symposium Q: Innovative Mate- rial Technologies Utilizing Ion Beams, Q-P10-001, (2013)	2013年12月 10日
254	池田歩・松山絵 美・棚橋僚・島 崎恭多・小松崎 真・佐々木美 沙・野村幹弘	芝浦工業 大学	シリカ膜による熱化学 水素製造ISプロセス改 良の可能性	第33回水素エネ ルギー協会大 会、A08, (2013)	2013年12月 12日
255	棚橋僚・池田 歩・松山絵美・ 小松崎真・佐々 木美沙・野村幹 弘	芝浦工業 大学	シリカ複合膜の水素透 過特性検討	第33回水素エネ ルギー協会大 会、P03, (2013)	2013年12月 12日
256	島崎恭多・中村 竜太郎・坂西哲 弥・松山絵美・ 野村幹弘	芝浦工業 大学	水素透過膜反応器への 二酸化炭素吸収剤適用 の検討	第33回水素エネ ルギー協会大 会、P04, (2013)	2013年12月 12日
257	Ayumi Ikeda, Emi Matsuyama, Takehide Kodaira, Kyota Shimazaki and Mikihiro Nomura	芝浦工業 大学	Improvement of the thermochemical water splitting IS process by using a membrane sepa- ration technique	International Symposium on EcoTopia Sci- ence 2013, P-3-1	2013年12月 14日
258	Mikihiro Nomu- ra, Emi Matsu- yama, Ayumi Ikeda, Ryo Tanahashi, Ma-	芝浦工業 大学	High temperature CO ₂ permselective mem- branes prepared by a CVD method	International Symposium on EcoTopia Sci- ence 2013, P-2-1	2013年12月 14日

	koto Komatsuzaki and Misa Sasaki				
259	本多沢雄・江田 智一・渡辺裕 和・宮嶋圭太・ 大幸裕介・橋本 忍・岩本雄二	名古屋工 業大学	セラミック分離膜支持 基材用多孔体の物性と 微構造評価	日本セラミック ス協会第52回セ ラミックス基礎 科学討論会 名 古屋・口頭発表	2014年1月 9日～10日
260	S. Honda, S. Hashimoto, Y. Daiko, T. Eda, H. Watanabe, K. Miyajima, Y. Iwamoto	名古屋工 業大学	The stress analysis of porous ceramic support tube in module of ceram- ic separation membranes	38th Internation- al Conference & Exposition on Advanced Ce- ramics & Com- posites (ICACC'14)フロ リダ・口頭発表	2014年1月 26日～31日
261	Mikihiro Nomura	芝浦工業 大学	Preparation of silica hy- brid membranes by us- ing a counter diffusion CVD method for various gas separation	Lecture at Korea Research Insti- tute of Chemical Technology (KRICT)	2014年2月 18日
262	Mikihiro Nomura	芝浦工業 大学	Membrane technologies in the thermochemical water splitting IS process	Lecture at Korea Institute of En- ergy Research (KIER)	2014年2月 18日
263	佐々木美沙・池 田歩・小松崎 真・松山絵美・ 野村幹弘	芝浦工業 大学	重質油分離のためのシ リカ膜の開発	第16回化学工学 会学生発表会東 京大会、B18, (2014)	2014年3月 1日
264	北嶋元樹・杉本 雅樹・吉川正 人・佐々木優 吉・松山絵美・ 野村幹弘	芝浦工業 大学	親水性SODゼオライト 膜の開発	第16回 化学工 学会学生発表会 東京大会、B21	2014年3月 1日
265	棚橋僚・池田 歩・小松崎真・ 佐々木美沙・松 山絵美・野村幹 弘	芝浦工業 大学	ガス分離用シリカ複合 膜の開発	第16回 化学工 学会学生発表会 東京大会、 B25, (2014)	2014年3月 1日
266	本多沢雄・江田 智一・渡辺裕 和・宮嶋圭太・ 大幸裕介・橋本 忍・岩本雄二	名古屋工 業大学	様々な微構造形態を持 つアルミナ多孔体の特 性	日本セラミック ス協会2014年年 会 神奈川・ポ スター発表	2014年3月 17日～19日
267	松方正彦・今西 勇平・丹地真 理・瀬下雅博	早稲田大 学	MOR 膜の水 / 酢酸蒸 気吸着特性の定量的検 討	化学工学会第79 年会	2014年3月 18日～20日

268	松方正彦・飯島優貴・瀬下雅博	早稲田大学	窒素および炭化水素蒸気吸着を用いたMFI型ゼオライト膜の構造解析	化学工学会第79年会	2014年3月18日～20日
269	松方正彦・倉本敬史・石黒創之介・瀬下雅博	早稲田大学	SAPO-18膜の合成と水/酢酸透過分離性能の検討	化学工学会第79年会	2014年3月18日～20日
270	松方正彦・倉下将光・瀬下雅博	早稲田大学	高透過度な支持体上へのNaY型ゼオライト膜製膜手法の検討	化学工学会第79年会	2014年3月18日～20日
271	松方正彦・酒井求・瀬下雅博	早稲田大学	吸着を利用したゼオライト分離膜の構造解析技術の創製	化学工学会第79年会	2014年3月18日～20日
272	野村幹弘・島崎恭多・松山絵美	芝浦工業大学	二酸化炭素吸収剤を利用した水素透過膜反応器の開発	化学工学会第79回年会、 SB2P01 , (2014)	2014年3月19日
273	松山絵美・池田歩・小松崎真・佐々木美沙・野村幹弘	芝浦工業大学	対向拡散 CVD 法により製膜したシリカ複合膜の細孔径微細制御	化学工学会第79年会、 SB2P48 , (2014)	2014年3月19日
274	池田歩・松山絵美・小平岳秀・小松崎真・佐々木美沙・大浦琴音・野村幹弘	芝浦工業大学	無機逆浸透膜による硫酸の分離	化学工学会第79年会、 SB2P25 , (2014)	2014年3月19日
275	北嶋元樹・卯月一平・杉本雅樹・吉川正人・佐々木優吉・松山絵美・野村幹弘	芝浦工業大学	SODゼオライト膜の透過機構検討	化学工学会第79年会、 SB2P56 , (2014)	2014年3月19日
276	佐々木美沙・池田歩・小松崎真・松山絵美・野村幹弘	芝浦工業大学	対向拡散 CVD 法によるシリカ膜の重質炭化水素分離	化学工学会第79年会、 SB2P41 , (2014)	2014年3月19日

3.2. 新聞・雑誌等への掲載
なし

3.3. その他

3.3.1. プレスリリース

番号	所属	タイトル	媒体	発表年月日
1	早稲田大学、三菱化学(株)、日立造船(株) (株)ノリタケカンパニーリミテド、(財)ファインセラミックセンター	蒸留分離による消費エネルギーを大規模に削減する膜分離技術	NEDOプレスリリース	2011年 2月12日
2	独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 学校法人早稲田大学 JX 日鉱日石エネルギー(株) 日立造船(株) 三菱化学(株) 千代田化工建設(株) (株)ノリタケカンパニーリミテド	蒸留工程の50%以上の省エネ化が可能な無機分離膜を開発 —世界初、石油化学工場で連続200時間超を達成—	NEDOプレスリリース	2013年 6月24日

3.3.2 各種展示会での成果

番号	展示会名称	時期	備考
1	nanotech2013	2013年1月	
2	nanotech2014	2014年1月	プロジェクト賞受賞 (グリーンナノテクノロジー部門)

VI. 参考文献

III -2.2

2.2.2-1 H. W. Russel, J. Am. Ceram. Soc., 18, 1-5 (1935).

2.2.2-2 D. S. Smith et.al. J. Am. Ceram. Soc., 86 105-11 (2003).

- 1) J. S. Reed, "Principles of ceramics processing second edition", John Wiley and Sons, INC., 1995, 291.
- 2) A.J. Burggraaf and H.P. Hsieh, Inorganic Membranes, Van Nostrand Reihhold, 1991
- 3) F. Handle., Extrusion in Ceramics, Springer, 2007.

III -2.3

- 1) Y. Yoshino et al., Development of tubular substrates, silica based membranes and membrane modules for hydrogen separation at high temperature., J. Membrane Sci 267 (2005) 8-17
- 2) H. W. Russel, J. Am. Ceram. Soc., 18, 1-5 (1935).
- 3) D.S. Smith et.al. J. Am.Ceram. Soc., 86 105-11 (2003).

ナノテク・部材イノベーションプログラム基本計画

1. 目的

このプログラムは、情報通信、ライフサイエンス、環境、エネルギーなど、あらゆる分野に対して高度化あるいは不連続な革新（ジャンプアップ）をもたらすナノテクノロジー及び革新的部材技術を確立するとともに、その実用化や市場化を促進することで、我が国産業の国際競争力の維持・強化や解決困難な社会的課題の克服等を可能とすることを目的とする。

2. 政策的位置付け

第 3 期科学技術基本計画（2006 年 3 月閣議決定）

- ・ 「ナノテクノロジー・材料分野」は、特に重点的に研究開発を推進すべき分野（重点推進 4 分野）の一つに指定されていて、優先的に資源配分することとされている。
- ・ 我が国の材料技術は、基礎研究から応用研究、素材、部材の実用化に至るまでの全ての段階において世界のトップレベルを堅持しており、我が国製造業の国際競争力の源泉となっている。

「イノベーション 25」（2007 年 6 月閣議決定）

- ・ 「ナノテクノロジー・材料分野」は、中長期的に取り組むべき課題として、「1. 生涯健康な社会形成」、「2. 安全・安心な社会形成」、「4. 世界的課題解決に貢献する社会形成」、及び「5. 世界に開かれた社会形成」の分野に位置付けられている。
- ・ 所要の措置を講じていくことが必要である事項として以下の点が指摘されている。
 - ・ 学際領域・融合領域における教育等人材育成、拠点形成
 - ・ 社会受容を促すための積極的な取り組み
 - ・ 知的財産確保のための戦略的な取り組み

「経済成長戦略大綱」（2006 年 7 月財政・経済一体改革会議）

- ・ 「我が国の国際競争力の強化」の取り組みとして、高度な部品・材料産業やモノ作り中小企業の強化が掲げられている。
- ・ 「技術戦略マップ」の活用等により、ユーザー企業との垂直連携による研究開発を推進することを通して、我が国経済発展の基盤である高品質、高性能な部品・材料産業の強化を図ることが今後の取組として記載されている。

「新産業創造戦略 2005」（2005 年 6 月経済産業省）

- ・ 部材分野は、新産業群の創出を支える共通基盤技術として位置づけられている。
- ・ 「高度部材・基盤産業」の集積を形成していることが、「ものづくり」に不可欠な基盤技術のネットワーク化を通じた現場レベルでの迅速かつ高度な摺り合わせを可能としており、我が国「ものづくり」の強みの源泉となっていると記載されている。

3. 達成目標

- ・世界に先駆けて、ナノテクノロジーを活用した非連続な技術革新を実現する。
- ・我が国部材産業の強みを更に強化することで、他国の追随を許さない競争優位を確保するとともに部材産業の付加価値の増大を図る。
- ・ナノテクノロジーや高機能部材の革新を先導することで、これら部材を活用した情報通信、ライフサイエンス、環境、エネルギーなどの幅広い産業の付加価値の増大を図る。
- ・希少金属などの資源制約の打破、圧倒的な省エネルギー社会の実現など、解決困難な社会的課題の克服を目指す。

4. 研究開発内容

[プロジェクト]

・ナノテクノロジーの加速化領域

ナノテクノロジーを活用した不連続な技術革新を加速・促進する。

(1) 異分野異業種融合ナノテクチャレンジ(運営費交付金)

概要

革新的なナノテクノロジーを活用し、川上と川下の連携、異業種異分野の連携で行う部材開発に対して支援を行い、燃料電池、ロボット、情報家電、健康・福祉・機器・サービス、環境・エネルギー・機器・サービスの5分野に資するキーデバイスの実現を目指す。

技術目標及び達成時期

マテリアル・プロセス研究、加工・計測技術研究、昨今の環境意識向上に対応した研究、社会課題を解決するための基盤技術研究に加え、異分野等の融合研究を推進することにより、2011年度までにナノテクノロジーの産業化のための基盤的技術を確立し、実用化を図る。

研究開発期間

2007年度～2011年度

(2) ナノテク・先端部材実用化研究開発(運営費交付金)

概要

新産業創造戦略の趣旨に則り、革新的なナノテクノロジーを活用し、川上と川下の連携、異業種・異分野の連携で行うデバイス化開発の支援を行うため、

ナノテクノロジー活用による材料・部材の高度化を図る先導的研究開発(ステージ)

ナノテクノロジー研究成果の部材等への課題設定型実用化により目指した開発支援(ステージ)

について提案公募を実施する。

技術目標及び達成時期

2010年頃に想定される半導体微細加工の限界を克服するため、分子・原子を1つずつ制御し部品部材に組み上げる「ボトムアップ型」のナノテクノロジーなど革新的なナノテクノロジー等の活用により、情報家電・ロボット、燃料電池等新規産業5分野等において、従来の性能・効率を大幅に改善するナノテク・先端部材技術を開発し、我が

国が優位にあるナノテクノロジーを基盤とした国際的な産業競争力を強化することを目標とする。

研究開発期間

2005年度～2011年度

・情報通信領域

ナノテクノロジーや革新的部材開発技術を駆使して既存技術の微細化の壁を突破し、電子デバイス・光デバイスで世界をリードするとともに、高度化された製造技術の開発を行う。

(1) ナノエレクトロニクス半導体新材料・新構造技術開発 - うち新材料・新構造ナノ電子デバイス

概要

ナノエレクトロニクスは、ナノテクノロジーの最大の応用領域の一つであり、デジタル・デバイスのCMOS構造というアーキテクチャは、優れた工学概念である。また、これまでの半導体技術の微細化に基づく高集積化・高速化・低消費電力化の追求は、シリコン材料をベースとするプレーナ構造を基本とした微細加工プロセスの高度化にあった。

しかし、さらなる微細化によるデバイスのパフォーマンス向上は物理的限界に直面しつつあり、問題は、FETを、シリコン材料をベースとして作製することにより現出していると考えられる。

そのため、次世代の電子デバイスのために「シリコンで培った微細化技術やデバイス原理をこれまで同様に活用しながら、シリコンという材料の物理的限界を突破するための“新材料”や“新(デバイス)構造”を実現すること」、すなわち、「New Nano Materials/Structure on Silicon for “More Moore”」の半導体技術を、ナノテクノロジーを最大限に活用することによって研究開発を行い、将来の産業応用への目を見出していく取りかかりとする。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、産業界が10年後を見据えた将来の電子デバイスを開発する際に、産業技術として活用できるかどうかの実現可能性を見極め、また技術シーズを確立する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

(2) ナノエレクトロニクス半導体新材料・新構造技術開発 - うち窒化物系化合物半導体基板・エピタキシャル成長技術の開発(運営費交付金)(再掲)

概要

窒化物系化合物半導体は日本が強みを有し、パワーデバイス、高周波デバイス、発光デバイス等、今後のIT社会を支えとなることを期待されている分野である。しかし、既存のバルク単結晶基板成長技術やエピタキシャル成長技術では、従来の半導体では実現できない領域で動作可能なハイパワー、超高効率デバイス性能を十分に引き出すには至っていない。

これを突破するため、大学あるいは研究所を拠点に材料メーカー、デバイスメーカー、装置メーカー等が相互連携して、窒化物半導体の結晶欠陥低減技術やナノ構造作製技術等の革新を図り、これらデバイスの飛躍的な性能向上と消費電力削減の実現を図る。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、次世代窒化物系半導体デバイスを実現する以下結晶作製技術を開発する。

1) 基板技術 (Ga₂N、AlNバルク結晶作製技術)

・口径2～4インチで高品質エピ成膜を可能とする低コストの単結晶基板作製技術の確立。

2) エピ技術 (エピタキシャル成膜及び計測評価技術)

- ・低欠陥高品質エピ層を実現する成膜技術及び膜成長過程を計測評価する技術の確立。
- ・高出力かつ高安定動作可能なエピ層の実現
- ・高耐圧超高速な新しいデバイス構造の開発

研究開発期間

2007年度～2011年度

(3) スピントロニクス不揮発性機能技術プロジェクト (運営費交付金)

概要

将来のエレクトロニクスにおいて中核的な基盤技術となり得るスピントロニクス技術 (電子の電荷ではなく、電子の自転 = 「スピン」を利用する全く新しいエレクトロニクス技術) を確立するため、強磁性体ナノ構造体におけるスピンの制御・利用基盤技術を開発し、我が国が世界に誇るシーズ技術を核として、産学官の共同研究体制を構築し、将来の中核的エレクトロニクス技術における我が国の優位性の確保を図る。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、超高集積で高速な不揮発性メモリとして期待されるスピンメモリのための基盤技術を確立する。また、新ストレージ・メモリデバイス、不揮発性スピン光機能素子、スピン能動素子等の新しい動作原理によるスピン新機能素子の実現のための基盤技術を確立する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

(4) 三次元光デバイス高効率製造技術 (運営費交付金)

概要

波面制御素子による空間光変調技術を確立し、ガラス中に三次元造形を高精度に一括形成できるプロセス技術を開発する。この技術を用いて、具体的な光デバイスを作製し、当該技術の有効性の確認と市場への早期参入のための基盤技術を確立する。

技術目標及び達成時期

2010年度までに波面制御素子による空間光変調技術を用いたフェムト秒レーザー照射技術等を確立し、高精度の光デバイスを高速に作製できるプロセス技術を開発する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

(5) 次世代高度部材開発評価基盤の開発* (運営費交付金) (再掲)

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものである。半導体産業分野で、集積回路の消費電力低減に必要な配線形成用各種材料等の開発のネックとなっているナノレベルでの材料間の相互影響を評価可能な統合部材開発支援ツールを開発する。これにより、集積回路の種類やデザインルールに応じて、配線形成用各種材料とプロセスの最適な組み合わせの提案技術(統合的材料ソリューション提案技術)を確立する。

技術的目標及び達成時期

2008年度までに、半導体材料開発に貢献する材料評価基盤を構築するとともに、上記の統合的材料ソリューション提案技術を確立する。また、本プロジェクトを通して得られた基礎データ等については、プロジェクト実施期間中にデータを体系的に整理し、幅広く社会に提供を図る。

研究開発期間

2006年度～2008年度

(6) 超フレキシブルディスプレイ部材技術開発* (運営費交付金) (再掲)

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から、製造工程等の省エネルギー化を実現するために行う。従来、表示デバイスの製造には、真空蒸着と高温下での焼成と、それに伴う排ガス排水処理が必須であった。これを、ロールtoロール方式に代替することで常圧、常温下での製造を実現し、フレキシブルな薄型ディスプレイを効率よく製造する。そのために、有機TFT材料およびコンタクトプリント技術等を開発する。

技術的目標及び達成時期

2009年度までに、実用化に向けた実証のための巻き取り方式ディスプレイのプロトタイプを試作する。またフレキシブルデバイス材料開発に貢献する部材ならびに薄膜複合化技術を開発し、これらをパネル化するための実用化技術を確立する。

研究開発期間

2006年度～2009年度

(7) 低損失オプティカル新機能部材技術開発* (運営費交付金) (再掲)

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、近接場光の原理・効果を活用した低損失オプティカル新機能部材技術を開発し、実用化の目処を得ることを目的とする。動作原理に近接場光を用いるオプティカル新機能部材は、従来の材料特性のみに依存した光学部品では不可能な機能・性能を発揮し、液晶プロジェクター・液晶ディスプレイなど情報家電の省エネルギー、高性能・高信頼化を図る上でのキーデバイスとなることが期待できる。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、共通基盤技術として、ナノ構造部材の設計・作製・評価技術を開発するとともに、ナノ構造部材に発現する近接場光の機能を動作原理とする低損失オプティカル新機能部材を検討し機能を確認する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

・ライフサイエンス・健康・医療領域

ナノテクノロジーを駆使して初めて可能となる診断・治療により革新的な医療を実現する。

(1) 次世代DDS型悪性腫瘍治療システムの研究開発事業(運営費交付金)(再掲)

(深部治療に対応した次世代DDS型治療システムの研究開発事業)

概要

DDSのさらなる裾野の拡大、及び早期実用化を目指し、様々な外部エネルギー(機器技術)と薬剤技術を組み合わせることにより、比較的人体の深部にある臓器(肺、消化器)等のがんを対象としたDDS型治療システムの開発を行う。

技術目標及び達成時期

光線力学治療システムの前臨床試験の開始及び治療効果・安全性の検証と、超音波診断・治療システムの前臨床試験を可能とする薬剤及び装置の完成に関する開発を難治性がんの治療に向けて行う。

研究開発期間

2006年度～2009年度

(2) 個別化医療実現のための技術融合バイオ診断技術開発(運営費交付金)(再掲)

概要

我が国が有する微細加工技術・表面処理技術といったナノテク等の強みを活かし、染色体異常を高感度、高精度かつ迅速、安価で非コード領域までを検出するゲノムアレイや解析基盤技術開発を行うとともに、全自動解析システムの開発を行う。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、BAC(染色体の断片)を用いた非コード領域を含むゲノム全領域を検出できる高精度ゲノムアレイを開発する。さらに、臨床現場において、微量サンプル(数ナノグラム)から、12時間以内に染色体異常(増幅、欠失、コピー数多型等)を、低コストかつ定量性・再現性を確保して検出ができる自動染色体異常解析システムのプロトタイプを開発する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

(3) 分子イメージング機器研究開発プロジェクト(運営費交付金)(再掲)

(3-1) 生活習慣病超早期診断眼底イメージング機器研究開発プロジェクト

概要

細小血管の分子レベルでの代謝機能を非侵襲で可視化する細胞代謝イメージングを実現し、代謝異常を細胞レベルで観察することにより、循環器系疾患等の早期の診断・治

療を図る。

技術目標及び達成時期

2009年度までに、ナノテクノロジーを活用した光学基盤技術等を確立することにより、細胞やタンパク質レベルの組織診断を可能とする機器を開発する。

研究開発期間

2005年度～2009年度

(3-2) 悪性腫瘍等治療支援分子イメージング機器研究開発プロジェクト

概要

良性・悪性の区別も含めた腫瘍の超早期診断を実現するため、悪性腫瘍に特異的に反応する標的物質を利用することにより生体細胞の分子レベルの機能変化を抽出・検出できる機器の開発を行う。

技術目標及び達成時期

2009年度までに、全身で3mm、局所で1mmの分解能を有する分子イメージング機器を開発する。

研究開発期間

2005年度～2009年度

．エネルギー・資源・環境領域

ナノテクノロジーや革新的部材開発技術を駆使して、エネルギー・資源・環境等の社会的制約を克服すると同時に我が国の強みであるナノテック関連産業・部材産業の競争力を強化する。

() エネルギー制約の克服

(1) サステナブルハイパーコンポジット技術の開発(運営費交付金)(再掲)

概要

炭素繊維複合材料は、軽量、高強度等の優れた特性を有している。従来の熱硬化性樹脂を用いた炭素繊維複合材料では成形性・加工性に乏しくリサイクルが困難であったため、熱可塑性樹脂を用いた炭素繊維複合材料(CFRP)の開発を行う。

技術目標及び達成時期

2012年度までに、炭素繊維と熱可塑性樹脂との中間基材を開発し、熱可塑性CFRP加工技術を開発する。

研究開発期間

2008年度～2012年度

(2) 革新的ガラス溶融プロセス技術開発(運営費交付金)(再掲)

概要

プラズマ等による高温を利用し瞬時にガラス原料をガラス化することにより、極めて効率的にガラスを気中で溶融(インフライトメルティング法)し省エネに資する革新的ガラス溶融プロセス技術を開発する。

技術目標及び達成時期

2012年度までに、インフライトメルティング法により原料を溶解する技術、カレットをガラス原料として利用するため高効率で加熱する技術、カレット融液とインフライトメルティング法による原料融液とを高速で混合する技術を開発する。

研究開発期間

2008年度～2012年度

(3) 高温超電導電力ケーブル実証プロジェクト(運営費交付金)(再掲)

概要

革新的な超電導送電技術を確立するため、工業生産プロセスで実用化レベルに達している高温超電導線材を活用し、実用化のための実証試験及び評価を行う。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、200MVA級の中間接続部を有した三心一括型高温超電導ケーブルを、冷却装置や保護装置などの付帯設備とともに66KV実系統に接続して、12ヶ月以上の長期連系試験を行うことによって総合的な安全性や信頼性を実証する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

(4) マルチセラミックス膜新断熱材料の開発(運営費交付金)(再掲)

概要

住宅やビルなどの冷暖房における大幅な省エネを実現する画期的な断熱性能を示す壁および窓材料を、セラミックスのナノ多孔体構造やナノ羽毛状構造およびセラミックス・ポリマー複合化構造などからなるマルチセラミックス膜アセンブリ技術によって開発する。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、熱貫流率(熱の伝わりやすさ)が $0.3\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ 以下、壁厚さ10mm程度の超断熱壁材料および熱貫流率が $0.4\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ 以下、光(可視光)透過率が65%以上(Low-Eガラス使用)、ヘイズ率が1%以下の超断熱窓材料を実現する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

(5) カーボンナノチューブキャパシタ開発プロジェクト(運営費交付金)(再掲)

概要

従来の活性炭電極では不可能な高出力かつ高エネルギー密度の電気二重層キャパシタを実現するため、高度に配向した長尺の単層カーボンナノチューブの大量合成技術を開発するとともに、これを用いたキャパシタ電極の開発を行う。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、単層カーボンナノチューブの高度配向技術及び大量生産技術を確立するとともに、キャパシタ製造技術を確立することで、 $20\text{Wh}/\text{Kg}$ の高エネルギー密度と耐久性を有する電気二重層キャパシタを開発する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

(6) 発電プラント用超高純度金属材料の開発(運営費交付金)(再掲)

概要

従来の金属材料と比べ耐食性、耐久性、加工性などの飛躍的な向上が期待できる超高純度金属材料の発電プラント部材としての実用化を目指し、低コスト・量産化製造プロセス、及び加工・溶接技術等の開発を行い、部材としての実用特性の評価・検証を行う。また、実用化に向けたフィージビリティ調査を行い経済性の評価等を実施するとともに、材料特性に関するデータベースの整備及びそれに必要な試験研究を行う。

技術目標及び達成時期

2009年までに、不純物総量100ppm未満、溶解量数100kg以上の低コスト・量産化技術製造技術を開発するとともに、製造された超高純度材料が発電プラントの各種機器に適用でき、本材料の持つ優れた特性を長期に亘って発揮できることを確認する。

研究開発期間

2005年度～2009年度

(7) セラミックリアクター開発(運営費交付金)(再掲)

概要

電気化学的に物質やエネルギーを高効率で変換する次世代型セラミックリアクターの実現のため、低温作動と急速作動停止を可能とする材料の開発とマイクロセルの集積構造化技術等の開発を行う。

技術目標及び達成時期

2009年度までに、新電解質材料の適用や電極反応の高効率化等による、低温作動時(650以下)での出力性能を向上させる材料技術と共に、マイクロセルの集積構造化や精緻なインターフェース構築のための製造プロセス技術を開発。そして、これらの技術を統合することにより、次世代型セラミックリアクターとしてのプロトタイプモジュール実証(出力性能2kW/L等)を行う。

研究開発期間

2005年度～2009年度

(8) 高機能チタン合金創製プロセス技術開発プロジェクト(再掲)

概要

大量の電力を必要とする従来のバッチ処理方式のチタン製錬法(クロール法)を、エネルギー効率の高い連続処理方式へ転換する抜本的なプロセス改善のための技術を開発する。また、併せて、成形性の高いチタン合金設計技術及び成形プロセス技術を開発する。

技術目標及び達成時期

2008年度までに省エネ型チタン新製錬プロセスの基盤技術を開発し、2010年

までに実用化を目指す。また、本製錬技術により得られるチタンをベースとして、加工性、強度等をさらに向上させた合金設計・成形プロセス技術を確立する。

研究開発期間

2005年度～2008年度

() 資源制約の克服

(1) 希少金属代替材料開発プロジェクト(運営費交付金)

概要

希少金属は、特殊用途において希少な機能を発揮する一方で、その希少性・偏在性・代替困難性から、市場メカニズムが必ずしもうまく機能せず、その供給停止は川下の経済成長の制約要因となり得るリスクを伴っている。近年、「コンピュータによる材料設計」、「ナノテクによる微細構造制御」等が飛躍的に向上した結果、従来出来なかった、「コンピュータによる最適制御設計による候補元素系の探索」、「結晶粒界、界面の制御等マイクロ構造の制御」等が可能となりつつあることから、こうした最先端技術を用いることで、希少金属の新たな代替/使用量低減技術を開発する。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、以下希少金属元素の使用原単位について現状と比較して以下の低減ができる製造技術を開発し、ユーザー企業、大学等の外部機関に対して機能評価のためにラボレベルで提供できる(試料提供)水準に至るまでの技術を確立することを目標とする。また、製品の機能や製造コストは現状と同等を少なくとも維持することを前提とする。

〔対象元素〕	〔使用原単位の低減目標値〕
・透明電極向けインジウム(In)	: 現状から50%以上低減
・希土類磁石向けディスプロシウム(Dy)	: 現状から30%以上低減
・超硬工具向けタンゲステン(W)	: 現状から30%以上低減

研究開発期間

2007年度～2011年度

() 環境制約の克服

(1) グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発

概要

化学品等の製造プロセスにおけるシンプル化、クリーン化、原材料・資源の多様化、更に、廃棄物の減容化、容易なりサイクル等を実現し、産業競争力強化、国際規制の先取りを図って、将来にわたっても持続的に化学品等を製造するための必要な新規なGSC(グリーン・サステイナブルケミストリー)プロセスを開発する。

技術的目標及び達成時期

2015年度までに、有害な化学物質を大幅に削減、使わない革新的なプロセス及び化学品の開発や廃棄物、副生成物の大幅に削減できる革新的なプロセス及び化学品の開発を行う。

研究開発期間

2008年度～2015年度

(2) 次世代高信頼性ガスセンサ技術開発(運営費交付金)(再掲)

概要

一酸化炭素中毒やガス漏れなどのガス事故を限りなくゼロに近づけるため、センサー素子のナノレベルでのメカニズム解析及び開発設計を行い、コードレスで高信頼性を有する次世代高信頼性ガスセンサー(COセンサー・メタンセンサー)を開発する。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、最先端のナノテクノロジー及びMEMS技術を導入し、電池駆動で5年以上の長寿命、高信頼性(数百ppm以下の故障率)、低コストなCOとメタンのセンサーを開発する。

研究開発期間

2008年度～2011年度

(3) 革新的膜分離技術の開発(再掲)

概要

河川水等の浄水工程における、微量の有害物質、微生物等の除去に係る水処理技術のうち、分離膜方式による高効率(省エネ)な分離技術を開発する。

技術目標及び達成時期

2012年度までに、ナノテクノロジー等新技术を用いて新素材を開発し、高度な水質制御と高速処理を兼ねた膜ろ過システムを開発する。

研究開発期間

2008年度～2012年度

(4) 循環社会構築型光触媒産業創成プロジェクト(運営費交付金)

概要

我が国で発見された光触媒技術の新産業分野開拓を目指し、サイエンスにさかのぼることにより、紫外光のみならず、可視光レベルでの性能・機能の飛躍的な向上のための技術基盤を構築する。これにより、従来では困難とされてきた医療関連分野や土壌処理、PFC処理/フッ素回収などの環境関連分野等に光触媒技術を導入し、光触媒の最大のメリットである自然エネルギーを利用した安心・安全な環境を提供できる技術を開発する。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、材料レベルで紫外光応答型2倍、可視光応答型10倍の感度向上を達成し、その高感度光触媒を適用した薄膜プロセス技術の基盤技術を確立する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

(5) 革新的マイクロ反応場利用部材技術開発*(運営費交付金)(再掲)

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、マイクロリアクター、ナノ空孔などの精密反応場を利用し、反応分子の自由な運動を活性種レベルで制御した革新的な化学反応プロセスと新機能材料創成技術の確立を目指す。さらに、マイクロリアクターとナノ空孔反応場の組み合わせ、各反応場とマイクロ波等のエネルギー供給手段との組み合わせにより協奏的反応場を構成し、さらなる高効率生産等を可能にする基盤技術を開発する。これらの技術の確立により、反応システムの小型化、多段プロセスの簡略化等を通じた化学産業の製造工程等の省エネルギー化を図る。

技術的目標及び達成時期

2010年度までに、マイクロリアクター技術、ナノ空孔技術を軸とし、これらに更にマイクロ波、超臨界流体等のエネルギー供給手段を組み合わせた協奏的反応場を構成することにより、これまでにない革新的な化学反応プロセスを確立し、新機能材料創成技術を実現する。さらに、これらの技術を用いて高性能・高機能電子材料、医薬中間体などの部材を開発する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

(6) 高感度環境センサ部材開発*

概要

ダイオキシンをはじめとする微量有害有機物質を高感度・高選択・安価・迅速に計測するため、分子認識部位として生体分子を用い、有害有機物質の結合の有無・量を直接電気信号に変換するセラミックスセンシング材料(電極材料)を用いたセンサ部材を開発する。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、ダイオキシン類、エストラジオール及びビスフェノールAについて、 $0.001 \text{ ng} \cdot \text{ml}$ の濃度において有意な電気信号として検出し得る小型・携帯型計測器に挿入可能な寸法のセンサ部材の開発を目標とする。

研究開発期間

2006年度～2010年度

・材料・部材領域

極めて広範囲な産業領域に波及する材料・部材領域について、ユーザー製造業等との連携(川上・川下連携)を促進し、高度な部材産業群の「すり合わせ力」を一層強化する。

(1) 高機能複合化金属ガラスを用いた革新的部材技術開発(運営費交付金)

概要

複合化金属ガラス(金属ガラスマトリックス中に第二相として微結晶や微粒子または微小空隙等を分散させたもの)を創製して、次世代高密度記録媒体、超微小モータ用部材および高強度・高導電性電気接点部材を開発する。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、複合化金属ガラス合金を創製し、従来の金属ガラス単層合金の持つ優れた特徴に加えて、塑性加工性、硬磁気特性、高電気伝導性等を付与する。この

複合化金属ガラスの新規特性を用いて、従来の金属ガラス単層合金では為しえなかった革新的部材の開発を行い、さらに多様な工業製品に応用することで、我が国産業の優位性を確保する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

(2) 超ハイブリッド部材技術開発 (運営費交付金)

概要

従来実現が不可能と考えられていた相反する複数機能(トレードオフ機能)を両立できる材料を、異種素材の組合せ(ハイブリッド化)により実現するための技術を開発する。要素技術として、異種材料間の界面挙動をシミュレーション技術等により解明し、ナノレベルよりもさらに微小な原子・分子レベルでのハイブリッド化構造・配列制御のための合成技術を開発する。従来の単一材料では実現困難であったトレードオフの性能を引き出すことで、自動車用構造材料、パワーデバイス用材料、光学材料等を出口イメージとした、高機能革新部材製造に必要な技術基盤を開発する。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、電気・電子材料、光学材料、その他工業材料について従来材料では実現できなかった相反機能を解消するとともに、市場評価が可能な成果物を供試し、市場(ユーザー)から、客観的な実用化研究開発課題を抽出する。また、単なる相反機能の解消ではなく、相反機能を制御・実現する技術を開発する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

(3) 鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発 (運営費交付金) (再掲)

概要

プラント、構造物や自動車等の革新的な高効率化、省エネルギー化、長寿命化、安全・安心化を図るため、最新の科学的知見を導入し、鉄鋼材料及び鋼構造体を超高機能化する基盤的研究開発を行う。具体的には、高強度鋼、高機能鋼の実用化拡大の基盤となる(1)高級鋼厚板(高強度鋼、極低温用鋼、耐熱鋼)溶接部の信頼性・寿命を大幅に向上する溶接施工技術(高密度・清浄熱源溶接技術)、及び金属組織制御技術を基本とする材料技術(クリープ破壊及び水素破壊の機構解明等を踏まえた)の開発、(2)部材の軽量化を図るために強度、加工性等の最適機能傾斜を付与する機械部品鍛造技術(駆動部材の信頼性確保のための耐疲労破壊特性の向上を踏まえた)の開発を行う。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、高級鋼厚板(高強度鋼・極低温用鋼・耐熱鋼)の溶接を予熱・後熱なしに可能とする溶接技術と材料技術を開発するとともに、傾斜機能部材の鍛造技術を開発する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

(4) マグネシウム鍛造部材技術開発プロジェクト* (運営費交付金)

概要

マグネシウム合金部材について、製品歩留まりが高く、高耐疲労性を付与する鍛造技術の開発を行う。また、循環型素材としてのマグネシウム合金部材の特性を活かし、リサイクル材の鍛造用ピレット化に係る課題抽出を行う。当該技術開発により、マグネシウム鍛造部材製造技術の基盤を構築し、我が国の家電、自動車等の川下産業の競争力の強化に不可欠な高度部材を供給する。

技術目標及び達成時期

2010年度までに高強度・高耐疲労・加工性に優れたマグネシウム鍛造技術を確立する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

(5) 先端機能発現型新構造繊維部材基盤技術の開発* (運営費交付金)

概要

電界紡糸や溶融紡糸等により創製される極微細な繊維状材料に対してナノオーダーの成形加工や微細な界面加工ならびに複合化することで材料を高機能化した革新的部材を創出する。高機能新材料を求めるユーザーの要望を満たす繊維の極微細加工と高次複合化を解決する基盤技術開発を行う。

技術的目標及び達成時期

2010年度までに、電界紡糸法による繊維高機能化、大型装置化技術およびナノ溶融分散紡糸法による超極細炭素繊維製造技術を開発し、これら基盤技術を活用して、高性能・高機能電池用部材、高性能・高機能フィルター用部材、高性能・高機能医療衛生用・産業用部材を開発する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

(6) 次世代光波制御材料・素子化技術* (運営費交付金) (再掲)

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、ガラス材料に関する精密モールド技術を確立し、機能性の高い光波制御素子を低コストで生産できるプロセス技術を開発することで部材の小型化・高機能化を図りつつ、省エネを実現する。

技術目標及び達成時期

2010年度までにサブ波長レベルの微細構造をガラス表面にモールド成形する技術を実現し、実装可能な具体的なデバイスを作製する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

・ナノテクノロジー・部材分野推進共通基盤領域

ナノテクノロジー、部材分野の研究開発に必要な加工・計測・解析技術等の共通基盤の確

立とともに、信頼性、普遍性、安全性等のリスク不安に対処したリスク管理手法を開発し、社会に貢献する産業化の支援を相互的に推進する。

(1) ナノ粒子の特性評価手法開発 (運営費交付金)

概要

ナノ粒子のキャラクタリゼーション、計測技術の確立とともに、生体影響等評価手法、暴露評価手法及びナノテクノロジーによるリスク不安に対処したリスク管理手法を開発する。

技術目標及び達成時期

2008年度までに、ナノ粒子のキャラクタリゼーション及び計測技術を確立するとともに、2010年までに、生体影響等評価手法、暴露評価手法及びリスク評価手法を開発し、ナノ材料のリスク評価指針及びナノ粒子の管理指針の提言を行う。

研究開発期間

2006年度～2010年度

(2) 高度分析機器開発実用化プロジェクト* (再掲)

概要

燃料電池・情報家電・ナノテクといった先端新産業において、材料解析・性能評価・品質管理等で必要とされる超微量・超低濃度試料の分析技術の開発を行う。これら産業化の各フェーズに適した分析技術を開発することにより、先端新産業の事業化や製品の高付加価値化を図る。

技術目標及び達成時期

2008年度までに希ガスイオン源を搭載した集束イオンビームの開発、低加速・高分解能・高感度の元素分析用顕微鏡の開発、超微量試料用分離・分析技術の開発を行う。

研究開発期間

2006年度～2008年度

注：*印のある研究開発プロジェクトは2006年度より開始された新産業創造高度部材基盤技術開発の一環として実施しているもの。

5．政策目標の実現に向けた環境整備（関連施策）

ナノテクノロジーは、情報通信、環境、エネルギーなどの分野における科学技術の進歩や課題解決に貢献する重要な技術シーズである。そのため、ナノテクノロジーの研究開発と一体となった関連施策を実施することで、その成果を市場に出していくことが重要である。主な関連施策を、以下に示す。

〔技術戦略マップ〕

- ・NEDO及び経済産業省では、技術戦略マップを策定、毎年改訂し、ナノテク・部材分野の将来の方向性を見定めながら、合理的かつ効果的な研究開発プロジェクトを推進しているところ。また、技術戦略マップを活用して、多様な連携（川上川下の垂直連携、異業種間の水平連携など）による研究開発を促進、支援し、当該分野の技術革新を促進する。

〔サンプル提供・実用化促進〕

- ・NEDOでは、実施するナノテクノロジー関連の研究開発プロジェクト成果のサンプルを対象として、それらを活用した用途の開発、実用化ないし製品化提案を有する企業とのマッチングを図ることで、プロジェクトの事業化を促進する取組みを実施しているところ。

〔基準・標準化〕

- ・ナノテクノロジーの標準化については、研究開発プロジェクトを推進する上で、適切な活動（国際規格ISO/IEC、日本工業規格JIS、その他）を実施し、我が国のナノテクノロジー分野の研究開発、産業活動の効率向上を図り、研究開発の成果が社会で普及する環境を整備する意味でも重要である。これまでの主な取組みについては、下記のとおり。
- ・2005年5月にナノテクノロジーの標準化に向けてISO/TC229の設立がされ、「用語と命名法」、「計測とキャラクタリゼーション」、「健康・安全・環境」の3つのWGにおいて、国際標準化の策定に向けて議論が開始された。
- ・また、2007年6月にシンガポールで開催された第5回総会以降、「材料規格」の分科会の設立に向けて対応しているところ。
- ・さらに、2006年9月にはナノテクノロジーに関する電気電子技術の標準化に向けてIEC/TC113が設立され、「用語と命名法」、「計測とキャラクタリゼーション」、「性能評価」の3つのWGにおいて、国際標準化の策定に向けて議論が開始されている。（なお、はISO/TC229とのジョイントWGとなっている。）

〔広報〕

- ・ナノテクノロジーに関する先端技術及び製品等の世界最大の展示会である「nano tech」が毎年日本で開催されている。2002年に開催された第1回以降、出展者来場者ともに増加傾向にあり、近年は海外、とくにヨーロッパ・アジア等の出展が目立つようになってきている。

〔社会受容〕

- ・ナノテクノロジーの社会受容に対する取組みは、ナノテクノロジーの産業化を推進するため、例えば工業ナノ粒子のキャラクタリゼーション技術や人の健康や環境に及ぼす影響など、潜在的な課題に関する知見を蓄積する取組みが重要である。

- ・経済産業省では、2006年度から「ナノ粒子特性評価手法の研究開発」を開始し、工業ナノ粒子の有害性評価手法、また、そのリスク評価手法の確立を目標としたプロジェクトを開始しているところ。

〔人材育成〕

- ・経済産業省では、「製造中核人材育成事業」を実施しており、産学連携による波及効果の高い人材育成プログラムを開発、実践している。ナノテクノロジー関連の人材育成プログラムも複数実施しているところ。

（例）ナノテク製造中核人材の養成プログラム

概要：情報家電、燃料電池、ロボット、医療機器、バイオ等の応用分野において、その産業の基盤と創出を支える中堅企業を対象として、「基礎加工技能・技術、特殊な要素技能・技術に習熟し、製造技術の高度化を図る人材」及び「豊富なナノ加工プロセスの知識や先端機器を使いこなすノウハウ等を習熟し、製造現場の技能・技術を統括できず人材」を育成するもの。

- ・NEDOでは、我が国の産業技術の発展のため、先端分野や融合分野の技術を支える人材の育成と、人的交流の面から産学連携を促進するための「場」の形成を促進する取り組みを実施している（NEDO特別講座）。具体的には、優れた成果を生み出しつつあり、大学が技術の中核となっている研究開発プロジェクトをコアプロジェクトとし、そのプロジェクトリーダーの所属大学に拠点を設置し、関連技術の人材育成、人的交流の拡大、周辺研究の実施を行うもの。ナノテクノロジー関連の研究開発プロジェクトも複数実施しているところ。

〔他省庁との連携〕

- ・総合科学技術会議／連携施策群において、「ナノバイオテクノロジー」「ナノテク研究推進と社会受容」が設置され、関係省庁と連携して実施しているところ。
- ・経済産業省が実施する研究開発プロジェクトにおいては、文部科学省など他省庁との連携の可能性について検討を行い、研究開発プロジェクトの立案、推進しているところ。

（例）ナノエレクトロニクス半導体新材料・新構造技術開発 - うち新材料・新構造ナノ電子デバイスプロジェクト、希少金属代替材料開発プロジェクト など

6．研究開発の実施に当たっての留意事項

事業の全部又は一部について独立行政法人の運営費交付金により実施されるもの（事業に（運営費交付金）と記載したもの）は、中期目標、中期計画等に基づき、運営費交付金の総額の範囲内で、当該独立行政法人の裁量によって実施されるものである。

7．改訂履歴

- (1) 平成12年12月28日付け制定。
- (2) 平成14年2月28日付け制定。材料ナノテクノロジープログラム基本計画（平成12・12・27工総第16号）は、廃止。
- (3) 平成15年3月10日付け制定。ナノテクノロジープログラム基本計画（平成14・02・25産局第8号）は、廃止。
- (4) 平成16年2月3日付け制定。ナノテクノロジープログラム基本計画（平成15・03・07産局第1号）は、廃止。
- (5) 平成17年3月31日付け制定。ナノテクノロジープログラム基本計画（平成16・02・03産局第7号）は、廃止。
- (6) 平成18年3月31日付け制定。ナノテクノロジープログラム基本計画（平成17・03・25産局第4号）は、廃止。
- (7) 平成19年4月2日付け制定。ナノテクノロジープログラム基本計画（平成18・03・31産局第13号）は、廃止。
- (8) 平成14年2月28日付け制定。
- (9) 平成15年3月10日付け制定。革新的部材産業創出プログラム基本計画（平成14・02・25産局第9号）は、廃止。
- (10) 平成16年3月7日付け制定。革新的部材産業創出プログラム基本計画（平成15・03・07産局第5号）は、廃止。
- (11) 平成17年3月31日付け制定。革新的部材産業創出プログラム基本計画（平成16・03・07産局第5号）は、廃止。
- (12) 平成18年3月31日付け制定。革新的部材産業創出プログラム基本計画（平成17・03・25産局第3号）は、廃止。
- (13) 平成19年4月2日付け制定。革新的部材産業創出プログラム基本計画（平成18・03・31産局第14号）は、廃止。
- (14) 平成20年4月1日付け、ナノテク・部材イノベーションプログラム基本計画制定。ナノテクノロジープログラム基本計画（平成19・03・20産局第1号）および革新的部材プログラム基本計画（平成19・03・19産局第4号）は、本イノベーションプログラム基本計画に統合することとし、廃止。

(ナノテク・部材イノベーションプログラム)
「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発」基本計画

環境部
電子・材料・ナノテクノロジー部

1. 研究開発の目的・目標・内容

(1) 研究開発の目的

我が国の化学品製造産業は、国際的に高い技術力と競争力を有し、経済社会の発展を支えているが、地球温暖化問題、資源枯渇問題が現実化しつつある中で様々な課題を抱えてもいる。製造に際しては、有害な添加物(ハロゲン、重金属等)の利用、過度の高機能化追求に伴うプロセスの多段化等によるエネルギー消費の増大、中間工程における廃棄物の大量排出、リサイクルに不向きな製品の大量廃棄(廃棄処分場の不足等)などが問題となっている。一方、生産に必要な多くの原材料等は限られた産出国からの輸入に頼らざるを得ない状況にあり、今後、将来にわたって安定的に化学品が製造できるか危惧されている。さらに、欧州ではR o H S 指令、REACH規制の導入や中国などでの自主的な化学物質排出規制の制定など、化学品の製造に関連する環境対策が世界的に強化されている。

このような背景の下、我が国の全産業の基幹となる化学品を持続的に生産、供給していくためには、これまでの大量消費・廃棄型生産プロセスから脱却して、持続的な生産が可能なプロセスによる供給体制の構築が急がれる。そこで、これら資源、エネルギー、環境の制約問題を克服し、高機能な化学品の持続的製造を可能とする基盤技術の確立を目指し、『部材分野の技術戦略マップを活用し、将来の部材の基盤技術の方向性を見定め、材料関係者だけでなく多様な連携による基盤技術開発の支援で、部材分野の技術革新を促進すること』を目的とした「ナノテク・部材イノベーションプログラム」に位置付けて本事業を実施する。また、資源生産性向上を目指すことを提言した「新経済成長戦略のフォローアップと改訂」(平成20年9月19日閣議決定)においても「地球温暖化、世界的な資源の需給逼迫に対応して、抜本的な省エネ、省資源技術の確立を目指すべく、グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発を推進する。」こととされている。

本事業では、化学品の製造プロセスにおけるシンプル化、クリーン化、省エネ化、原材料・資源の多様化・有効利用、更に、廃棄物の減容化、容易なりサイクル等を実現し、産業競争力強化、国際規制の先取りを図って、将来にわたっても持続的に化学製品を製造するために必要な新規なグリーン・サステイナブルケミカルプロセス(以下「GSCプロセス」という)の研究開発を行う。想定される研究開発課題としては、i)有害な化学物質を削減できる、又は使わない、ii)廃棄物、副生成物を削減できる、iii)資源生産性を向上できる、等による独創的で革新的な化学プロセスを通じた化学品の開発であり、これら研究開発を通じてプロセスイノベーションやマテリアルイノベーションを早期に実現することを目的とする。これにより、我が国全体の産業競争

力強化と環境負荷低減を飛躍的に促進することができ、新産業創造戦略及び世界全体をリードした持続可能な産業構造への貢献が期待できる。

(2) 研究開発の目標

本研究開発では、既存の化学品等の製造において、これまでにないシンプル化(高い原子効率)、クリーン化、原材料・資源の多様化・有効利用が実現できる新規プロセスや既存の化学品に比べて、使用から廃棄にわたるライフサイクルにおいて、大幅な省エネ効果、廃棄物の減容化、容易なりサイクル等が実現できる新規な化学品の製造等、今後、持続的に製造可能となるプロセスイノベーション、マテリアルイノベーションに資する革新的な研究開発を行う。研究開発目標は下記のとおりである。

【研究開発目標】

- ①有害な化学物質を削減できる、又は使わない革新的プロセス及び化学品の開発：
 - ・ハザードの大きな溶媒、化合物等の使用に対して大幅な削減が見込めること。
 - ・ライフサイクルにわたり大幅な省エネ効果、安全性、軽量化、長寿命化等に大幅な改善が見込めること。
- ②廃棄物、副生成物を削減できる革新的プロセス及び化学品の開発：
 - ・e-ファクター(副生成物量(=産業廃棄物量)/目的生成物量)の大幅な低減、廃棄物、排水量等に対して大幅な削減が見込めること。
 - ・ライフサイクルにわたり大幅なりサイクル率(カスケードリサイクル含む)向上、軽量化、長寿命化等の大幅な改善が見込めること。
- ③資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発：
 - ・石油化学品、機能性化学品合成、生成物分離、副生ガス分離など、大量エネルギー消費に関わる単位操作のプロセスにおいて大幅な消費エネルギー削減が見込めること。
 - ・ライフサイクルにわたり大幅なりサイクル率(カスケードリサイクル含む)、安全性、軽量化、長寿命化等の大幅な改善が見込めること。
- ④化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発：
 - ・化学品に使用される石油由来原料について、気体原料や植物由来原料等への大幅な転換・多様化が見込めること。
 - ・ライフサイクルにわたり大幅な二酸化炭素の排出の抑制が見込めること。

上記項目において顕著な効果が期待できる目標を達成するとともに、他の項目(性能、コスト等)に対しても既存のプロセス、化学品の製造に対して同等レベル以上であること。なお、研究開発項目①～④に関する具体的な研究開発テーマの研究開発目標は、別紙の研究開発計画において設定するものとする。

(3) 研究開発の内容

本研究開発は、社会状況、「グリーン・持続可能なケミストリー技術戦略ロードマップ」を勘案して独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(以下、「NEDO」という。)及

び経済産業省が協議して政策的に重要と判断した研究開発テーマを優先的に実施する。具体的には、化学品等の製造プロセスの中でシンプル化、クリーン化、省エネ化、原材料・資源の多様化・有効利用、廃棄物の減容化、容易なりサイクル等の観点から、①有害な化学物質を削減できる、又は使わない革新的プロセス及び化学品の開発、②廃棄物、副生成物を削減できる革新的プロセス及び化学品の開発、③資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発、④化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発を委託により実施する。なお、研究開発項目①～④に関する具体的な研究開発テーマについては、別紙の研究開発計画に基づいて実施するものとする。

【研究開発項目】

[委託事業]

①有害な化学物質を削減できる、又は使わない革新的プロセス及び化学品の開発：

ハザードの大きな溶媒等を削減、又は使わないクリーンプロセス及び有害物質を含まない化学品を開発するために必要な水溶性触媒、無溶媒、親水性溶媒、相間移動触媒、有機合成の触媒化等を利用した革新的な技術を開発する。

- ・「水、アルコール等で機能する触媒の高機能化、回収・再生及び製造に関する共通基盤技術」

②廃棄物、副生成物を削減できる革新的プロセス及び化学品の開発：

副原材料、廃棄物を大幅に削減できるクリーンプロセス、又はシンプルプロセスを利用した化学品を開発するために必要な酸化反応、エステル化等に利用できる新規触媒による革新的な技術を開発する。

- ・「新規な触媒固定化技術による生産プロセス技術に関する共通基盤技術」
- ・「高選択酸化技術による生産プロセス技術に関する共通基盤技術」

③資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発：

石油化学品、機能性化学品合成、生成物分離、副生ガス分離等に対して大幅な消費エネルギー削減が可能となるクリーンプロセスを開発するために必要な触媒、膜材料、分離材料、吸着剤、選択加熱法による革新的な技術を開発する。

- ・「触媒を用いる革新的ナフサ分解プロセス基盤技術開発」
- ・「規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発」
- ・「副生ガス高効率分離・精製プロセス基盤技術開発」
- ・「微生物触媒による創電型廃水処理基盤技術開発」

④化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発

気体原料を高効率に有効利用する技術や植物由来原料から有用な化合物を合成するプロセス及びこれらのプロセスから得られる化合物や既存の非化石由来原料から得られる化合物から高機能化部材を製造するプロセスの開発を行い、全体システムとして高度化・多様化する革新的な技術を開発する。

- ・「気体原料の高効率利用技術の開発」
- ・「植物由来原料から化合物を合成するプロセスの開発」
- ・「高機能化部材製造プロセスの開発」

2. 研究開発の実施方式

(1) 研究開発の実施体制

研究開発項目①及び②は、経済産業省により、企業、大学等（委託先から再委託された研究開発実施者を含む。）から公募によって研究開発実施者が選定され、共同研究契約等を締結する研究体が構築され、平成20年度より委託により実施されている。平成21年度よりNEDOが本研究開発を運営・管理するに当たっては、平成20年度の進捗状況を踏まえた研究開発内容・計画及び実施体制の妥当性について、外部有識者による審議を含めた評価を行った上で最適な研究開発体制を構築し、委託して実施する。さらに、研究開発項目③及び④については、平成21年度よりNEDOが、単独ないし複数の原則、本邦の企業、大学等の研究機関（原則、本邦の企業等で日本国内に研究開発拠点を有していること。なお、国外の企業等（大学、研究機関を含む）の特別の研究開発能力、研究施設等の活用、又は国際標準獲得の観点から国外企業等との連携が必要な部分を、国外企業等との連携により実施することができる。）から公募によって研究開発実施者を選定後、共同研究契約等を締結する研究体を構築し、委託して実施する。

共同研究開発に参加する各研究開発グループの有する研究開発ポテンシャルを最大限に活用することにより効率的に研究開発推進を図る観点から、委託先決定後にNEDOが指名する研究開発責任者（プロジェクトリーダー）を研究体に置き、その下に研究者を可能な限り結集して効率的な研究開発を実施する。

(2) 研究開発の運営管理

研究開発全体の管理・執行に責任を有するNEDOは、研究体ごとにプロジェクトリーダーを設置し、担当範囲を明確にする。また、NEDOは、経済産業省及びプロジェクトリーダー等と密接な関係を維持し、更には、国内外の類似する技術開発の把握に努め、本研究開発の目的及び目標に照らして適切な運営管理を行う。具体的には、プロジェクトリーダー、委託先機関等からのヒアリングにより、開発目標に対する成果状況などの報告を受けるほか、自ら当該分野の国内外における技術開発動向の調査や技術マップの調査・更新を行い、次年度の業務委託の可否や、実施内容、予算規模の見直しを図る。優れた研究成果を上げている研究体に対しては、研究加速についても弾力的に対処するなど予算の効果的配分に努める。また、成果の早期達成が可能と認められた研究体については、期間内であっても研究を完了させ、実用化へ向けた実質的な研究成果の確保と普及に努める。

④「化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発」については、個別の研究体毎に、研究開発責任者を設置する。また、NEDOは、経済産業省及び研究開発責任者等と密接な関係を維持し、更には、国内外の類似する技術開発の把握に努め、本研究開発の目的及び目標に照らして適切な運営管理を行う。

3. 研究開発の実施期間

本研究開発の期間は、平成21年度から平成27年度までの7年間とする。なお、社会的な要請、緊急性を勘案して、新規テーマの追加、研究実施期間を延長する場合もある。

平成20年度から経済産業省により「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発」として実施された研究開発項目①、②については、平成21年度よりNEDOの事業として平成23年度まで実施する。

なお、研究開発項目②については平成23年度までに、従来のハロゲン等を含む酸化剤に対して、クリーンな酸化剤である過酸化水素の活用を実現するために三元系触媒反応プロセスを確立し、選択的な酸化が容易な単純な構造の多官能オレフィンを高効率で酸化することで、電子部材等の商品化につながる化合物合成の実用化にめどをつけた。しかし、平成23年度までに実用化にめどをつけた過酸化水素酸化技術では、加水分解し易い構造の多官能オレフィンについては実用化に要する水準までは酸化できない。これら高難度基質を高反応率、高選択率で酸化する酸化触媒プロセスの開発と、これを用いた廃棄物、副生成物を抜本的に削減できる触媒反応プロセス及び化学品の開発を行うことで、ハロゲン化物等の有害な化学物質を用いないクリーンな酸化プロセスの適用範囲を一層拡大させるため、平成24年度に一部を追加的に実施する。

研究開発項目③-1～3については、平成21年度よりNEDOの事業として平成25年度まで実施する。研究開発項目③-4については、平成24年度から平成27年度までの計画とする。「明日の安心と成長のための緊急経済対策（平成21年度補正予算（第2号）」により実施した研究開発項目④については、平成22年度補正予算（第1号）等による追加予算の充当に伴い、研究内容の見直し及び期間延長を行い平成21年度から平成24年度までの計画とする。平成24年度以降の目標・計画については、研究開発費の確保状況、当該研究開発の進捗状況等を総合的に勘案し、見直しを行う。

4. 評価に関する事項

NEDOは、技術的及び産業技術政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義及び将来の産業への波及効果等について、研究開発テーマ（研究開発項目①、②、③）ごとに中間評価を事業開始3年目（5年以上の研究期間を有する研究開発テーマ、③-4は除く）に、事後評価を終了年度の次年度にそれぞれ外部有識者により実施する。④については、制度評価指針に基づき、制度評価を終了年度の次年度に、原則、内部評価により実施する。なお、評価の時期については、当該研究開発に係わる技術動向、政策動向や当該研究開発の進捗状況等に応じて、前倒しする等、適宜見直すものとする。

5. その他の重要事項

（1）研究成果の取扱い

NEDOは、研究開発実施者に対して、研究成果の広範な導入・普及に努めるものとする。

（2）知的基盤整備事業又は標準化等との連携

得られた研究開発の成果については、知的基盤整備又は標準化等との連携を図るため、データベースへのデータの提供、普及促進策としての国内外の強制規格の把握・対応、及び標準化戦略

について、初期の段階からその必要性を十分に確認・検討した上で、必要な標準案の提案等を積極的に行う。

(3) 知的財産権の帰属

研究開発の成果に関わる知的財産権については、「独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 新エネルギー・産業技術業務方法書」第25条の規定等に基づき、原則として、全て受託者に帰属させることとする。

なお、開発したシステムの事業化を見据えた知財戦略を構築し、適切な知財管理を実施する。

(4) 基本計画の変更

NEDOは研究開発内容の妥当性を確保するため、社会・経済的状況、研究開発動向、産業技術政策動向、第三者による評価結果、研究開発費の状況、当該研究開発の進捗等を総合的に勘案し、達成目標、実施期間、研究体制等、基本計画の見直しを弾力的に行うことができるものとする。

(5) 根拠法

本プロジェクトは独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構法第十五条第1項第一号ニ及び第二号に基づき実施する。

(6) その他

①～④以外の研究開発テーマで、社会状況等の緊急性を勘案して、産業競争力強化、大きな波及効果が期待できる革新的なプロセス及び化学品に関する研究開発についても実施する場合がある。なお、研究開発目標は共通基盤技術、実用化技術の確立の点から十分なものと想定されるが、本事業では数多くの独創的なGSCプロセスによる高機能な素材・部材製造に関する研究開発テーマの提案が期待されることから、適宜、最新の技術情報、有識者のヒアリング等を通じて柔軟に研究開発目標の変更を行う。また、①～④以外の研究開発を実施する場合には、①～④に対する研究開発目標と同等以上とし、顕著な効果(副生成物削減、未利用/低品位資源の活用、長寿命化、省エネ化、軽量化、リサイクル率向上等)が期待できる数値目標を立てることとする。

6. 基本計画の改訂履歴

平成21年 3月、制定。

平成21年12月、「明日の安心と成長のための緊急経済対策(平成21年度補正予算(第2号))」に係る研究開発項目④追加による改訂。

平成22年 8月、加速に伴い、(別紙)研究開発計画の研究開発項目③-2の達成目標を修正。

平成23年 1月、平成22年度補正予算第1号による研究開発項目④-4、④-5追加による改訂。

平成23年 7月、根拠法改正に伴う改訂。

平成23年10月、中間評価の結果に基づき、(別紙)研究開発計画の研究開発項目③-1の内容を修正

平成24年 3月、③-4追加による改訂。

平成24年 9月、研究開発項目②の一部追加実施に伴う改訂。

平成25年 2月、研究開発項目③-1の目標修正、研究開発項目④の期間修正、評価に関する事項修正、業務方法書の改正による改訂。

(別紙) 研究開発計画

研究開発項目①「有害な化学物質を削減できる、又は使わない革新的プロセス及び化学品の開発」

1. 研究開発の必要性

安全性が高い溶媒（水、アルコール等）で機能する触媒反応や無溶媒反応は、従来有機溶媒中で行われてきた化学品製造プロセスを代替することで、有害な有機溶媒の使用量を抜本的に改善することが期待できる技術である。しかしながら、これら新規反応の多くは、ラボスケールの研究開発段階にあり、工業プロセス化を進めるためには、水、アルコール等での触媒活性、選択性の更なる向上、触媒寿命・耐久性の向上、生成物と触媒との分離・精製技術及びスケールアップ等の生産システム化に向けた基盤技術の開発が必要である。

本研究開発では、水、アルコール等で機能する触媒を利用することでハザードの大きい有機溶媒等を使用しないクリーンな生産システムを実現するための共通基盤技術の確立を行う。

2. 研究開発の具体的内容

研究開発目標を達成するため、具体的に下記の内容の研究開発を実施する。

(1) 水、アルコール等で機能する触媒の高機能化、回収・再生及び製造に関する共通基盤技術

現状の工業プロセスにおいては、有機合成反応は有機溶媒中で行われている。これを環境に優しい水、アルコール等の溶媒に置き換えることで環境負荷の大幅な削減が期待できる。これまでも水系で機能する新規な触媒が開発されてきているものの、その多くはラボスケールの実験結果であり、生産プロセスを指向した技術開発は十分に行われていない。本研究開発では、水、アルコール等で機能する触媒の活性、選択性及び耐久性の向上、分離回収・再生技術、触媒製造技術等の実用化生産システム化に向けた共通基盤技術を確立する。

3. 達成目標

(1) 水、アルコール等で機能する触媒の高機能化、回収・再生及び製造に関する共通基盤技術 中間目標（平成21年度末）

①水、アルコール等で機能する触媒の活性・耐久性向上

- ・水、アルコール等で機能し、反応率70%以上、選択率70%以上の触媒プロセスを開発する。

②触媒反応プロセス、分離回収・再生技術に関する共通基盤技術

- ・反応物から触媒及び生成物を効率的に回収する反応システムを設計し、ラボスケール装置により、生産量(処理量)0.1kg～10kg/日以上を達成する。
- ・水、アルコール等で機能する新規触媒反応プロセスに関する試設計、開発を行う。

最終目標（平成23年度末）

①水、アルコール等で機能する触媒の活性・耐久性向上

- ・水、アルコール等で機能し、反応率80%以上、選択率90%以上の触媒プロセスを開発す

る。

②触媒反応プロセス、分離回収・再生技術に関する実用化基盤技術

- ・生産量（処理量）10kg～数t/日以上を想定し、ベンチスケール装置により、実用化規模プロセスの概念設計を行う。

なお、本研究開発終了後、実用化技術として、コスト低減、早期の市場導入に対して大きな寄与が期待できる技術レベルを確立すること。

研究開発項目② 「廃棄物、副生成物を削減できる革新的プロセス及び化学品の開発」

1. 研究開発の必要性

昨今、化学品を製造する有機合成反応では、e-ファクター(副生成物量(=産業廃棄物量)/目的生成物量)が10～100以上と、生産に伴う大量の廃棄物を排出しているため、無害化処理に多大なコストが掛かっている。数多くの有機合成反応を触媒反応に置き換えることが出来れば、これまでの大量の廃棄物を大幅に削減することが可能となる。しかしながら、有機合成反応を触媒反応に置き換える場合、金属活性種を担体に担持しても、十分な活性、選択性を保持できるか、担持触媒からの金属種の流出を十分抑えることができるか、といった問題の解決が重要となる。今後、ますます高まるであろう環境規制の強化に対応するためにも、より安定性、耐久性(長寿命)に優れ、かつ高活性、高選択性を有する触媒とその固定化技術及び新規な固定化触媒を用いて高付加価値生産に寄与できるプロセス技術の開発が必要である。一方、化学産業における酸化プロセスは全化学プロセスの30%を超える重要な基幹プロセスであるものの、ハロゲン等を含む有害な廃棄物を大量に排出するプロセスとなっている。したがって、これまでにないクリーンで難易度の高い高選択酸化触媒が開発されれば、精密化学品や電子材料等の普及に伴い、ますます需要が見込まれるオレフィン類やケトン類を含む化合物における特定の官能基を、選択的に酸化することによる高付加価値な化学品が合成できるばかりでなく、大幅な廃棄物の削減を実現することができる。しかしながら、これらの高性能触媒による工業プロセス化に向けては、新規な高性能触媒の開発ばかりではなく、触媒回収・再生技術やスケールアップなど生産プロセスに関する基盤技術の確立も重要となる。

本研究開発では、(1) 新規な触媒固定化技術 (2) 高選択酸化触媒反応による廃棄物、副生成物を抜本的に削減できる革新的プロセス及び化学品の開発のための共通基盤技術の確立を行う。

2. 研究開発の具体的内容

(1) 新規な触媒固定化技術による生産プロセス技術に関する共通基盤技術

触媒を利用した化学プロセスが抱える問題点として、触媒として利用している金属の反応場への流出、生成物への混入、及び反応で劣化した触媒(希少金属を含む)の大量廃棄が挙げられる。回収・再使用可能な新規な固定化技術により、これらの多くの問題が解決されることが期待できる。本研究開発では、高活性、高選択かつ再生可能な新規な固定化触媒の開発、更に開発された新規な触媒を使った実用化プロセスに関する設計・開発等に関する共通基盤技術を確立する。

(2) 高選択酸化技術による生産プロセス技術に関する共通基盤技術

オレフィン類やケトン類の選択酸化反応は化学品やポリマー材料の合成において極めて重要なプロセスであるが、選択酸化反応の制御は技術的に困難であり、多くの副生成物(廃棄物)が発生するプロセスとして知られている。ここでは、ハロゲン化物等の有害な化学物質を原料に用いない高活性、高選択性を有する酸化触媒の開発、触媒回収・再生技術やスケールアップ等の生産システム化に向けた共通基盤技術を確立する。

3. 達成目標

(1) 新規な触媒固定化技術による生産プロセス技術に関する共通基盤技術
中間目標 (平成21年度末)

- ①高活性、高選択性かつ再生可能な新規な固定化触媒プロセスの開発
 - ・反応率70%、選択性70%、溶出金属回収率90%以上。
- ②新規な固定化触媒によるラボスケールでの生産
 - ・ラボスケール装置により、生産量0.1kg～10kg/日以上を達成する。

最終目標 (平成23年度末)

- ①高活性、高選択性かつ再生可能な新規な固定化触媒プロセスの開発
 - ・反応率80%、選択性90%、溶出金属回収率98%以上。
- ②新規な固定化触媒による実用化プロセスに関する設計・開発
 - ・生産量10kg～数t/日以上を想定し、ベンチスケール装置により、実用化規模プロセスの概念設計を行う。

(2) 高選択酸化技術による生産プロセス技術に関する共通基盤技術
中間目標 (平成21年度末)

- ①高性能触媒による高活性、高選択性酸化触媒プロセスの開発
 - ・オレフィン類やケトン類に対する選択酸化触媒プロセスを開発する。なお、オレフィン類の選択酸化反応では反応率70%以上、選択率70%以上、ケトン類の選択酸化反応では反応率60%以上、選択率70%以上とする。
- ②高性能触媒によるラボスケールでの生産
 - ・ラボスケール装置により、生産量0.1kg～10kg/日以上を達成する。

最終目標 (平成23年度末)

- ①高性能触媒による高活性、高選択性酸化触媒プロセスの開発
 - ・オレフィン類やケトン類に対して高活性、高選択性を有する酸化触媒プロセスを開発する。なお、オレフィン類の選択酸化反応では反応率80%以上、選択率90%以上、ケトン類の選択酸化反応では反応率80%以上、選択率80%以上とする。
- ②高性能触媒による実用化プロセスに関する設計・開発
 - ・生産量10kg～数t/日以上を想定し、ベンチスケール装置により、実用化規模プロセスの概念設計を行う。

なお、本研究開発終了後、実用化技術として、コスト低減、早期の市場導入に対して大きな寄与が期待できる技術レベルを確立すること。

平成24年度追加実施目標 (平成24年度末)

- ①高性能触媒による高活性、高選択性酸化触媒プロセスの開発

- ・加水分解しやすい構造の多官能オレフィンに対して高活性、高選択性を有する酸化触媒プロセスを開発する。これら高難度基質の選択酸化反応では反応率80%以上、選択率80%以上とする。

②高性能触媒による実用化プロセスに関する設計・開発

- ・生産量10kg～数t/日以上を想定し、ベンチスケール装置により、実用化規模プロセスの概念設計を行う。

なお、本研究開発終了後、実用化技術として、コスト低減、早期の市場導入に対して大きな寄与が期待できる技術レベルを確立すること。

研究開発項目③-1 「資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発」
(触媒を用いる革新的ナフサ分解プロセス基盤技術開発)

1. 研究開発の必要性

国内の化学プラントにおける省エネ率は世界最高レベルであるものの、全産業に占めるエネルギー使用量は鉄鋼業に次ぐ27%と膨大であり、1980年代以降は横ばい状況が続いている。将来、国内の化学産業が持続的に高付加価値な機能性化学品(セミバルク、ファイン)を安定的に供給するためには、クリーンかつ省エネで石油化学品を生産できる革新プロセスの開発が求められている。現在、ナフサ接触分解は、エチレン、プロピレン、ブテン、BTX等の石油化学品を生産するための基幹プロセスであるが、現行技術では原料ナフサを850℃程度の熱分解で生産しており、この工程での消費エネルギー量は、化学産業全体の16%(石油化学産業全体の30%強)を占めるに至っている。今後も長期間にわたりエチレンセンターが日本のみならず世界的に化学産業の中核的存在であると見込まれることから、ナフサ接触分解プロセスにおいて、革新的な高効率、省エネルギー化を図り、資源生産性の向上を図ることができるようになれば、2030年以降においても化学産業における産業競争力、国際競争力の強化につながることを期待できる。

本研究開発では、ナフサ分解プロセスにおいて、石油化学品の高収率、高選択、省エネルギー化が可能となる新規な触媒を用いた接触分解プロセスに関する基盤技術を確立する。

2. 研究開発の具体的内容

研究開発目標を達成するため、具体的に下記の内容の研究開発を実施する。

(1) 触媒を用いる革新的ナフサ接触分解プロセス基盤技術開発

現状のナフサ分解では、触媒は用いられておらず、熱分解でエチレン、プロピレン、ブテン、BTX等を生産している。このプロセスは、反応温度、反応時間、反応器の構造、フィード、経済性等により収率、選択性が制限され、大量のエネルギー投入を必要とするため、このプロセスを触媒化プロセスに転換することができれば、収率や選択率の改善、プロセスの低温化(省エネルギー化)等が期待できる。これまでにも、国内外で触媒の開発やナフサ接触分解の研究開発が行われてきたものの、実用化に至ったものはなく商用生産プロセスを指向した技術開発は十分に行われていないのが現状である。

本研究開発では、新規触媒によるナフサ接触分解を実用化するため、触媒の開発・評価を行い、触媒の性能向上、触媒劣化メカニズムの解析を行うことにより長寿命化を図る。ナフサ分解から得られる目的生成物に対する収率、選択性を高めるとともに、プロセス内のエネルギーバランス、分離工程におけるエネルギー消費の最適化を行い、既存熱分解プロセスを代替し得る、触媒を用いたナフサ分解プロセスに関する基盤技術を確立する。

3. 達成目標

(1) 触媒を用いる革新的ナフサ接触分解プロセス基盤技術開発
中間目標(平成23年度末)

①高性能触媒による高収率、高選択プロセスの開発

- ・エチレン、プロピレン、ブテン、BTX の収率の向上及び低温化を図れる触媒プロセスを開発する。

上記4成分への収率63%以上(対熱分解比5%向上)又は、エチレン、プロピレンへの収率47%以上(対熱分解比5%向上)とする。

- ・触媒寿命については、再生後の初期活性90%以上を達成する。

②高性能触媒によるラボスケールでの生産

- ・ラボスケール装置により、ナフサ処理量0.2kg/日以上を達成する。

これらにより平成23年度末までに、触媒の開発・評価を行い、ナフサ接触分解プロセスにおける最適な反応運転条件を決定する。

最終目標（平成25年度末）

①高性能触媒による高収率、高選択プロセスの開発

- ・エチレン、プロピレン、ブテン、BTX の収率の向上及び低温化を図れる触媒プロセスを開発する。

上記4成分への生成物収率66%以上(対熱分解比10%向上)又は、エチレン、プロピレンの収率50%以上(対熱分解比10%向上)とする。

- ・触媒寿命については、再生5回後の初期活性90%以上を達成する。
- ・触媒の反応・再生については、再生サイクル(連続反応時間)48時間、再生時間8時間を達成する。

②高性能触媒による実証規模プロセスに関する設計・開発

- ・国内外で稼動している実プラントレベルの生産量を想定し、セミベンチスケール装置により、ナフサ処理量：5kg/日以上を達成し、実証規模プロセスの概念設計を行う。

なお、本研究開発終了後、実用化技術として、コスト低減、早期の市場導入に対して大きな寄与が期待できる技術レベルを確立すること。

研究開発項目③-2 「資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発」
(規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発)

1. 研究開発の必要性

産業分野の約30%超のエネルギーを消費している化学・石油関連産業では、そのうち約40%のエネルギーが、分離精製を目的とする蒸留プロセスで消費されている。そのために両産業分野では長年にわたって効率改善に努力し、その技術は高度に洗練され、改善効果は頭打ちになっている。こうした背景にあって、更なる大規模な省エネルギー化を達成するためにはアプローチ手法の革新的転換が必要であり、それを可能にするための現在考え得る唯一の技術が膜分離技術である。

本研究開発では、

耐水性・耐熱性が必要なイソプロピルアルコール／水混合物分離

耐水性・耐酸性・耐熱性が必要な酢酸／水混合物分離

を対象とし、以下の基盤技術研究開発を行う。

③-2-1 分離膜製造基盤技術及び分離膜評価技術の開発

③-2-2 分離膜用セラミックス多孔質基材の開発

③-2-3 モジュール化技術の開発

③-2-4 試作材の実環境評価技術の開発

2. 研究開発の具体的内容

③-2-1 分離膜製造基盤技術及び分離膜評価技術の開発

(1) 分離膜製造基盤技術

- ・ 産業界において実用化ニーズの高いイソプロピルアルコール脱水用分離膜を開発する。あわせて、工業的ニーズの高い酢酸脱水用分離膜を開発する。
- ・ モルデナイト (MOR型)、ZSM-5 (MFI型)、Y型 (FAU型)などの各種規則性ナノ多孔体膜合成条件を把握する。
- ・ 水熱反応の条件 (反応温度、圧力、原料組成、濃度等)と規則性ナノ多孔体膜の構造及び化学組成の関係を系統的に調べるとともに、膜の分離能を評価し、両者を比較検討して膜組織を制御するための要因を明らかにする。
- ・ 構造欠陥のない分離膜の合成方法を確立する。
- ・ 工業需要を満たすため、製造設備の制御因子 (反応器の形状、加熱・加圧方法、結晶母液供給方法等)について明らかにする。

(2) 分離膜評価技術

- ・ 分離特性を支配する構造要因を明らかにする手法を開発する。
- ・ 複雑な膜形状を有する分離膜の構造解析を支援するため、評価用モデル膜を用いて、分離膜の構造と分離特性の関係を明らかにする。
- ・ 分離膜の分離・吸着特性評価法を開発し、膜製造プロセスの開発を支援する。

③-2-2 分離膜用セラミックス多孔質基材の開発

(1) セラミックス多孔質基材の開発

研究開発項目③-2-1の目標分離性能を達成するために必要なセラミックス多孔質基材特性（形状精度、表面平滑性、蒸気透過性、最適細孔径、機械的強度、耐化学特性等）を満足する基材を開発する。具体的には、原料の材質、粒子形状及びサイズ等の適正化と基材作製技術（成形、乾燥、焼成）等の改良により、高性能なセラミックス多孔質基材を開発する。

(2) 多チャンネル型セラミックス多孔質基材の開発

膜を集積化した構造を持つ多チャンネル型大面積基材を作製するための押出成形、乾燥、焼成技術を開発する。安定した基材品質を維持する作製プロセスと評価技術を開発する。多チャンネル型基材においては内管被覆となるので、内管被覆がしやすい(種結晶が付きやすい)内管表面の構造を具備する多チャンネル型基材を開発する。

③-2-3 モジュール化技術の開発

(1) 管状基材を用いたモジュール化技術

研究開発項目③-2-1、③-2-2で開発された分離膜部材を用い、接合部の熱的・化学的・物理的安定性を保持しつつ管状基材を複数本束ねたマルチエレメントの格納形状を決定し、その有効利用率を最大にする格納容器設計をする。

(2) 多チャンネル型基材を用いたモジュール化技術

多チャンネル型基材を格納容器に接続できるよう、使用条件に耐えるシール材料の選定及びその塗布方法を開発する。

(3) 膜分離解析モデル・シミュレーターの開発

膜のモジュール化技術を支援するための膜分離解析シミュレーターの開発のため、規則性ナノ多孔体分離膜の分離膜特性（透過度、分離係数）を定量的に表現するための数学モデルの導出、分離膜特性の透過分離挙動の解析シミュレーターの開発、膜モジュールシミュレーターの開発、膜モジュール設計手法と設計ツール等の開発を行う。

③-2-4 試作材の実環境評価技術の開発

(1) 実環境評価検討

- ・ 分離膜モジュールを、実稼動しているイソプロピルアルコール製造プラントの蒸留塔に付設し、イソプロピルアルコールと水の混合実流体で分離試験をし、実用化技術の確立に向けての課題を抽出する。その際、分離流体の組成、単位面積あたりの処理量、モジュールの差圧等の実用化技術の開発に必要となるデータを収集する。
- ・ 連続運転試験に必要な監視・データ記録システムを構築し、上述のデータを収集する。
- ・ 得られたデータを基に、プロセスシミュレーションを用いて分離プロセスを設計する。

(2) プロセスシミュレーターの開発

- ・ 既存の蒸留システムに分離膜モジュールを組み合わせたHybridなプロセスシステムを対象とし、エネルギー効率や機器サイズを検討可能なプロセスシミュレーターを開発する。
- ・ 開発したプロセスシミュレーターを用いて、開発目標とする分離膜を想定した高効率・低コ

スト分離プロセスを設計する。

- ・ 既存の蒸留システムのプロセスフローに対して、分離膜モジュールを導入した場合のプロセスフローを想定し、ケーススタディーにより、分離膜モジュールを組み合わせた場合のプロセスシステムの最適化や、既存の蒸留プロセスと比較した場合の省エネ化、低コスト化を定量的に評価する。
- ・ 上記検討結果を、適宜膜開発にフィードバックし、分離膜製造基盤技術の最適化を図る。

3. 達成目標

③-2-1 分離膜製造基盤技術及び分離膜評価技術の開発

(1) 分離膜製造基盤技術

イソプロピルアルコール脱水用：

中間目標（平成23年度末）

現行の市販無機膜の水の透過度が $1 \sim 8 \times 10^{-9} \text{ m o l} / (\text{m}^2 \text{ s Pa})$ であるのに対し、同透過度が $8 \times 10^{-8} \text{ m o l} / (\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、分離係数100以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

最終目標（平成25年度末）

水透過度が $2 \times 10^{-7} \text{ m o l} / (\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、分離係数200以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

また併せて、研究開発項目③-2-2で開発される多チャンネル型管内壁の内部表面上に規則性ナノ多孔体薄膜を製膜することにより分離膜を製造する技術を開発する。

酢酸脱水用：

中間目標（平成23年度末）

水透過度 $8 \times 10^{-9} \text{ m o l} / (\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、水と酢酸の分離係数が100以上であり、耐酸性を有する分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

最終目標（平成25年度末）

水透過度 $2 \times 10^{-7} \text{ m o l} / (\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、水と酢酸の分離係数が200以上であり、耐酸性を有する分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

(2) 分離膜評価技術

中間目標（平成23年度末）

- ・ 膜組織と分離特性の関係及び膜組織と合成条件の関係を明らかにする。
- ・ 開発材の支援を可能とする評価法を確立する。
- ・ 分離特性を支配する構造欠陥を評価するための評価法を確立する。

最終目標（平成25年度末）

- ・ 評価技術を高度化し、より微細な構造解析を可能とする技術を確立する。
- ・ 実環境評価によって試作材に関する技術課題を抽出し、それらを解決するための指針を示す。

③-2-2 分離膜用セラミックス多孔質基材の開発

(1) セラミックス多孔質基材の開発

中間目標（平成23年度末）

- ・ 水熱法等のケミカルプロセスによる分離膜製膜技術及びイソプロピルアルコール及び酢酸の脱水プロセス条件下で大幅な強度劣化の生じない多孔質材料を開発する。
- ・ 目標分離性能を実現する分離膜を担持可能な細孔径、蒸気透過性、表面平滑性、耐化学特性を有する基材を開発する。

最終目標（平成25年度末）

- ・ イソプロピルアルコール及び酢酸の脱水分離膜として長期使用した際に、大幅な強度劣化が生じない多孔質材料を開発する。

（2）多チャンネル型セラミックス多孔質基材の開発

中間目標（平成23年度末）

- ・ 内管表面構造を制御する製造技術を開発する。
- ・ 多チャンネル型基材 長さ1m（管状 外径30mm）当たり0.2 m²の膜面積を実現する。

最終目標（平成25年度末）

- ・ 種結晶が均一に付着しやすい内管表面構造を有する多チャンネル型基材の製造技術を開発する。
- ・ 多チャンネル型基材 長さ1m（管状 外径30mm）当たり0.3 m²の膜面積を実現する。

③-2-3 モジュール化技術の開発

（1）管状基材を用いたモジュール化技術

中間目標（平成23年度末）

マルチエレメントモジュールを想定し、モジュール化した際に、研究開発項目③-2-1、③-2-2で開発する分離膜性能（透過度、分離係数）を最大限に引き出すためのマルチエレメント格納容器の設計をし、その構造実現に必要な要素技術を見極める。

最終目標（平成25年度末）

検討項目③-2-1で開発する分離膜特性（透過度、分離係数）の60%以上を有するモジュール製造のための基盤技術を確立する。

（2）多チャンネル型基材を用いたモジュール化技術

中間目標（平成23年度末）

使用条件に耐えるシール材料を選定する。

最終目標（平成25年度末）

管状型分離膜と同等のシール性能を確認する。

（3）膜分離解析モデル・シミュレーターの開発

中間目標（平成23年度末）

- ・ 分離膜の簡易的な1次元モデル・シミュレーターを開発する。
- ・ 膜モジュールシミュレーター開発のベースとなる3次元解析用モデルを開発する。

最終目標（平成25年度末）

- ・ 膜モジュールの設計手法を開発し、設計ツールを開発する。
- ・ 管状型膜モジュールシミュレーター及び多チャンネル型膜モジュールシミュレーターを開発

する。

③-2-4 試作材の実環境評価技術の開発

(1) 実環境評価検討

中間目標（平成23年度末）

- ・ 開発する分離膜モジュールの性能を十分に引き出せるサイズを確定し、配置場所、流体の流路方向、気体状態を維持するための効率的な保温、液体発生時の対策等を考慮し、モジュールの製造とリンクさせた実環境試験フローを設計する。

最終目標（平成25年度末）

- ・ 200時間連続運転によるモジュールの耐用性能評価を可能とするシステムを開発し、実用化のための技術課題を抽出する。
- ・ プロセスシミュレーションにより、膜分離システムを組み込んだ分離プロセスを提案する。

(2) プロセスシミュレーターの開発

中間目標（平成23年度末）

- ・ 既存の蒸留システムに分離膜モジュールを組み合わせたHybridなプロセスシステムを対象としたプロセスシミュレーターを開発する。

最終目標（平成25年度末）

- ・ 既存の蒸留システムとのエネルギー効率、コストの比較を容易に行えるようなシステムを開発する。
- ・ プロセスシミュレーターを用いて、イソプロピルアルコール系を対象として最適な高効率・低コスト分離プロセスを設計する。

なお、本研究開発終了後、実用化技術として、コスト低減、早期の市場導入に対して大きな寄与が期待できる技術レベルを確立すること。

研究開発項目③-3 「資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発」
(副生ガス高効率分離・精製プロセス基盤技術開発)

1. 研究開発の必要性

現在、産業分野から排出される3.2億t-CO₂/年のうち、約20%が化学工業から排出されている。化学プロセスでは、加熱や蒸留に伴う燃料消費でのCO₂発生がある一方で、化学反応に伴う低濃度の副生ガスとしてのCO₂発生がある。いずれの場合においても、希薄、低温、低圧レベルで発生するため、CO₂の分離は化学吸着、物理吸着、膜分離等により技術的に回収することが可能であっても、従来技術では経済性の観点から困難を極めている。同様に他の化学プロセスでも低濃度の副生ガスとしてN₂、N₂O、CH₄、C₂H₆、NO_x、SO_x等が発生している場合があり、これらの低濃度の副生ガスを取り除くために大量のエネルギーが消費されている。これらの低濃度の副生ガスは、分離、濃縮されれば、汎用の基礎化学品へ転換、CO₂削減と資源制約からの脱却という我が国の抱える2つの課題を同時に解決することが期待できる。

本研究開発では、多孔性金属錯体等のような革新的な材料を用いて、燃焼や化学反応に伴う低濃度の副生ガス（以下「副生ガス」という。）を、低温、低圧で効率よく吸着、脱離する技術を開発し、高濃度に濃縮された副生ガスにより有用な化学品をクリーンに生産するための基盤技術の確立を行う。

2. 研究開発の具体的内容

(1) 副生ガス高効率分離・精製プロセス基盤技術開発

研究開発目標を達成するため、具体的に下記の内容の研究開発を実施する。

副生ガスの回収は、化学吸着、物理吸着、膜分離等により技術的に可能であるものの、現在使用されている化学吸着材料では、脱離プロセスで高温エネルギーが必要であったり、物理吸着材料や膜分離材料では、吸着量が小さかったり、分子透過に伴う膜設計が困難であったりと、現状では、基礎基盤的な開発段階にある。

本研究開発では、化学プロセス、石油化学プロセス等の生産プロセスから発生する副生ガス(主としてCO₂)を、マイルドな条件で効率よく吸着、脱離することで、高濃度に濃縮された副生ガスを、①高純度、②低コスト、③低エネルギーで精製できる革新的な材料を開発し、濃縮された副生ガスを原料として有用な化学品をクリーンに生産できるプロセスにつなげる。

3. 達成目標

(1) 副生ガスの高効率分離・精製プロセス基盤技術開発

中間目標 (平成23年度末)

①副生ガスの分離・精製材料開発

- ・副生ガスの分子サイズに合わせた多孔性金属錯体等の分子設計を行い、副生ガスとしてのCO₂等を高濃度(95%以上)に濃縮でき、かつ高選択に分離する材料を開発する。具体的には、現在実用されているゼオライト、活性炭等の分離材料に比べて低い操作エネルギーで高選択的に副生ガス(CO₂等)を吸着・脱離できる新規材料(副生ガスの吸着エネルギーが40kJ/

m o l 以下、分離度 (吸着相と気相における目的成分のモル分率比) が 1 5 0 以上である材料) を開発する。

②副生ガスによるグリーンプロセス技術

- ・ 9 5 % 以上に濃縮された副生ガスを原料として、目的生成物の選択率が 6 0 % 以上となる化学プロセスに関する試設計を行う。

最終目標 (平成 2 5 年度末)

①副生ガスの分離・精製材料開発

- ・副生ガスの分子サイズに合わせた多孔性金属錯体等の分子設計を行い、副生ガスとしての C O ₂ 等を高濃度 (9 9 . 9 % 以上) に濃縮でき、かつ高選択分離する材料を開発する。具体的には、現在実用されているゼオライト、活性炭等の分離材料に比べて低い操作エネルギーで高選択的に副生ガス (C O ₂ 等) を吸着・脱離できる新規材料 (副生ガスの吸着エネルギーが 3 0 k J / m o l 以下、分離度 (吸着相と気相における目的成分のモル分率比) が 3 0 0 以上である材料) を開発する。

②副生ガスによるグリーンプロセス技術

- ・ 9 9 . 9 % 以上に濃縮された副生ガスを原料として、目的生成物の選択率が 8 0 % 以上となる化学プロセスに関する試設計を行う。

なお、本研究開発終了後、実用化技術として、コスト低減、早期の市場導入に対して大きな寄与が期待できる技術レベルを確立すること。

研究開発項目③-4 「資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発」

(微生物触媒による創電型廃水処理基盤技術開発)

1. 研究開発の必要性

化学産業のCO₂排出量は我が国産業中第2位（全排出量の約5%）であり、このうち約16%が石油化学プラントで排出されているが、製造プロセスの他産業廃水の処理に伴って多大なエネルギーが消費され、発生する大量の汚泥処理も含め大量のCO₂発生源となっている。

このため、本研究開発では、廃水中の有機物を微生物が分解する際に生ずる電気エネルギーを効率よく取り出し、廃水処理システム自体の運転に活用し、併せて汚泥の大幅削減を図るための微生物燃料電池の実用化に必要な基盤技術を開発する。

2. 研究開発の具体的内容

(1) 微生物触媒による創電型廃水処理基盤技術開発

研究開発目標を達成するため、ベンチスケールの微生物燃料電池を開発し、実証試験を行って安定した廃水処理、省エネルギーのための運転技術を確立する。具体的には、下記の内容の研究開発を実施する。

①触媒の開発

微生物燃料電池のカソード（陽極）に適した安価な酸素還元触媒の開発、及び微生物アノード（陰極）の電気化学的解析を行う。

②カソードの開発

安価な電極基板材料を開発することにより、ベンチスケールの微生物燃料電池のカソード用空気拡散電極を開発する。

③アノードの開発

微生物親和性が高く安価な電極基板材料を開発することにより、ベンチスケールの微生物燃料電池のアノードを開発する。

④微生物制御技術の開発

電流生成微生物の代謝経路の網羅的解析を行って、廃水に適合した発電微生物集団を迅速に形成させる技術、及び微生物集団を安定に機能させるための技術を開発する。

⑤効率化システムの開発

廃水処理前後工程を考慮した効率化システムの開発を行う。

⑥実証試験

①～⑤で開発した小型実証装置（1立方メートル程度）を用い、安定した廃水処理、省エネルギー化を実証し、安定した廃水処理、省エネルギーのための最適な運転技術を確立する。

3. 達成目標

(1) 微生物触媒による創電型廃水処理基盤技術開発

最終目標（平成27年度末）

開発した小型実証装置（1立方メートル程度）により、廃水処理率が現行の活性汚泥処理と同等以上で、かつエネルギー消費が20%以下となることを確認する。

なお、本研究開発終了後、実用化技術として、コスト低減、早期の市場導入に対して大きな寄与が期待できる技術レベルを確立すること。

研究開発項目④ 「化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発」

1. 研究開発の必要性

化学製品の大半は石油由来の原料から製造されており、これは現在の石油消費量の約20%を占める。将来的に、石油資源自体の供給リスクを克服して、持続可能な低炭素社会を実現していくためには、化学製品の製造において使用される石油由来原料を石油以外の原料へ転換・多様化していくことが必要である。

そのためには、汎用的に入手可能な原料、例えば、気体原料（メタン、水素、二酸化炭素等）や非可食性植物由来原料（糖類、アルコール類、有機酸、セルロース、ヘミセルロース、リグニン、油脂等）から有用な化合物を省エネルギー・高効率に製造するプロセスの開発やそれらの化合物の利用を促進する技術の開発を行い、化学品原料の転換・多様化を可能とする全体システムとして製造プロセスの高度化・多様化を実現し、ライフサイクルにわたる二酸化炭素の排出の抑制及び化学産業・化学製品のグリーン化を図っていく必要がある。

2. 研究開発の具体的内容

（1）化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発

研究開発目標を達成するため、具体的に下記の内容の研究開発を実施する。本研究開発では、将来的な実用化を念頭に置き、出発原料から化合物、更には高機能化部材までの全体システムとして高機能化、低コスト化、省エネルギー化、高効率化の観点から、製造プロセスの高度化・多様化に資する技術開発を行う。そのために、個別の出発原料である気体原料（メタン、水素等）を選択的に分離・貯蔵等することにより、化合物の合成等への利用を促進する技術や植物由来原料（糖類、アルコール類、有機酸、セルロース、ヘミセルロース、リグニン、油脂等）から有用な化合物（中間体、モノマー、ポリマー等）を合成するプロセス及びこれらのプロセスから得られる化合物や既存の非化石由来原料から得られる化合物を用いた高機能化部材を製造するプロセスの開発を行う。

具体的には、以下の研究開発を行う。

④-1 気体原料の高効率利用技術の開発【平成21～22年度】

・石油由来原料に代えて、気体原料（メタン、水素等）の選択的な分離・貯蔵等により、化合物の合成等への利用を促進する基盤技術の開発を行う。

④-2 植物由来原料から化合物を合成するプロセスの開発【平成21～22年度】

・石油由来原料に代えて植物由来原料（糖類、アルコール類、有機酸、セルロース、ヘミセルロース、リグニン、油脂等）を使用することにより有用な化合物を省エネルギー・高効率に合成するプロセスの基盤技術の開発を行う。

④-3 高機能化部材の製造プロセスの開発【平成21～22年度】

・④-1、④-2 で得られる化合物や既存の非石油原料由来の化合物を用いた新規ポリマー製造プロセスの開発やこれらの化合物を用いた材料化プロセスの開発を行い、化学品原料の転換・多様化を促進する高機能化部材の開発を行う。

平成22年度補正予算(第1号)等による追加予算の充実に伴い、本プロジェクトの研究項目④-4、④-5の追加及び期間延長を行う。

④-4 気体原料の化学品原料化プロセスの開発【平成22～24年度】

④-1 及び既存の転換・多様化プロセスを組み合わせ、石油由来原料からの転換・多様化を、より多角的に進めるため、豊富に存在する気体（メタン、水素、二酸化炭素等）の利用技術の開発を行う。具体的には、高効率な分離・精製技術等により、従来は原料としての利用が困難であった低品位の気体（バイオメタン等の混合ガス）を利用するための分離・精製プロセスや、既存のプロセスと比較して、低環境負荷で、かつ、総合的に二酸化炭素排出量の低減が可能となる気体原料を利用した新規製造プロセスの開発を行う。

本技術開発により、コストあるいはその他の要素（不純物低減、二酸化炭素低減等）が既存プロセスと比較して優位なものとなり、将来的な石油資源からの置き換えを可能とし、化学品原料の転換・多様化を実現する。

④-5 植物由来原料からの化合物・部材製造プロセスの開発【平成22～24年度】

④-2、④-3 及び既存の転換・多様化プロセスを組み合わせ、非可食性植物由来原料から化合物・部材までを省エネルギー・高効率に製造する一貫生産プロセスの開発を行う。

開発する製品・部材はセルロース、ヘミセルロース、リグニン、油脂等の特徴をいかした製品・部材やポリエステル、ポリアミド等の含酸素系樹脂等の製造するプロセスであり、原料の構造的な特徴をいかすこと等により、分離・精製や成形・加工のプロセスを含めて、省エネルギー・高効率に製造できるプロセスを開発する。

開発するプロセスは既存の石油系から製造するプロセスよりも省エネルギーであり、石油由来のものを代替することによる二酸化炭素の削減効果を含めて、低炭素社会の実現に貢献する。また、開発する製品・部材については、既存の石油由来の製品と同等以上の性能・コストであり、将来的な普及により、大規模に化学品原料の転換・多様化を実現する。

本研究開発は、幅広いプロセスが対象となるため、テーマ選定に当たっては、開発の難易度、研究開発実施体制、実現可能性、2020年及び2030年の市場創出効果、原料転換の効果及び二酸化炭素削減効果を総合的に判断する。

3. 達成目標

(1) 化学品原料の転換・多様化プロセス技術開発

平成22年度補正予算(第1号)等による追加予算の充実に伴い、本プロジェクトの研究内容の見直し及び期間延長を行う。それに伴い、従来の最終目標を平成22年度末目標とし、新たに平成23年度末目標及び24年度末目標を設定する。目標・計画については、平成24年度以降の研究開発費の確保状況、当該研究開発の進捗状況等を総合的に勘案し、見直しを行う。

平成22年度末目標

④-1 気体原料の高効率利用技術の開発

- ・省エネルギー・高効率利用技術の可能性の実証

④-2 植物由来原料から化合物を合成するプロセスの開発

- ・省エネルギー・高効率合成プロセスの可能性の実証

④-3 高機能化部材製造プロセスの開発

- ・新規ポリマー製造プロセスの可能性の実証

- ・新規の材料化プロセスの可能性の実証

なお、本研究テーマは「明日の安心と成長のための緊急経済対策（平成21年度補正予算（第2号））の一環で短期間に実施するため、詳細な目標については採択者が決定した後、NEDO、研究開発責任者及び採択者との間で協議の上、実施期間において実現可能なものを定めるものとする。

平成23年度末目標

④-4 気体原料の化学品原料化プロセスの開発

気体原料を用い、従来の石油由来原料から製造されるものに対して、市場での競争力のある基盤技術としての可能性を実証する。

具体的には、以下のいずれかのレベルを達成すること。

- ・低品位な気体原料（混合ガス）から高品位な基幹化学品を製造するための分離・精製等の基盤技術の開発を行い、併せて製造プロセスへの適用条件の検討により、得られる基幹化学品が現行品に対して、特性・コスト面等で同等以上となる可能性を示す。

- ・気体原料から基幹化学品等を合成する新規製造プロセスの基盤技術の開発を行い、併せて製造プロセスへの適用条件の検討により、得られる基幹化学品等が、既存製品、プロセスと比較して、環境負荷を低減し、二酸化炭素削減が可能となる見通しを示す。

④-5 植物由来原料からの化合物・部材製造プロセスの開発

非可食性植物由来原料から化合物・部材までを従来の石油由来から製造されるものよりも省エネルギー・高効率であり、市場でのコスト競争力のある一貫生産プロセスの可能性を実証する。

具体的には、以下のいずれかのレベルを達成すること。

- ・植物由来原料からポリエステル、ポリアミド等のポリマーを合成するプロセスの開発を行い、ポリマーの試作・評価を行うとともに、スケールアップを行うための課題を抽出することにより、代替するポリマーと比較して、性能・コスト面で同等以上との見通しを得る。

- ・セルロース、リグニン、油脂等の植物由来原料の特徴をいかした材料化プロセスの開発を行い、自動車、家電等に材料の試作・評価を行うことにより、要求される基礎特性を満たすことを確認するとともに、部材を製造するための課題を抽出することにより、代替する実部材と比較して、性能・コスト面で同等以上との見通しを得る。

平成24年度末目標

④-4 気体原料の化学品原料化プロセスの開発

気体原料を用い、従来の石油由来原料から製造されるものに対して、市場での競争力が見込めるレベルの実証を行う。

具体的には、以下のいずれかのレベルを達成すること。

- ・低品位な気体原料から基幹化学品を製造する分離・精製プロセスの開発において、スケールアップ評価により量産時の課題を整理し、特性・コスト面等で市場での競争力が見込める生産プロセスの試設計を行う。
- ・気体原料を利用した基幹化学品等を合成する新規製造プロセスの開発において、スケールアップ評価により量産時の課題を整理し、既存プロセスと比較して、環境負荷を低減し、二酸化炭素削減が可能となる生産プロセスの試設計を行う。

④-5 植物由来原料からの化合物・部材製造プロセスの開発

非可食性植物由来原料から化合物・部材までを省エネルギー・高効率に製造する一貫生産プロセスであり、市場でのコスト競争力のあるプロセスの確立が見通せるレベルを実証する。

具体的には、以下のいずれかのレベルを達成すること。

- ・植物由来原料からポリエステル、ポリアミド等のポリマーを合成する製造プロセスのスケールアップに必要な要素技術の開発を行い、代替するポリマーと比較して、性能・コスト面での優位性を確認する。
- ・セルロース、リグニン、油脂等の植物由来原料の特徴をいかした材料を用いた自動車、家電等へ適用する部材の製造・加工プロセスの開発を行い、代替する実部材と比較して、性能・コスト面での優位性を確認する。

本開発終了後、実用化技術として、コスト低減、早期の市場導入に対して大きな寄与が期待できる技術レベルを確立することとする。

なお、詳細な目標・計画については採択者が決定した後、NEDO、研究開発責任者及び採択者との間で協議の上、実施期間において実現可能なものを定めるものとする。

事前評価書

	<table border="1" style="margin: auto;"> <tr> <td style="padding: 2px;">作成日</td> <td style="padding: 2px;">平成20年12月4日</td> </tr> </table>	作成日	平成20年12月4日
作成日	平成20年12月4日		
1. 事業名称 (コード番号)	規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発 (ナノテク・部材イノベーションプログラム・エネルギーイノベーションプログラム)		
2. 推進部署名	ナノテクノロジー・材料技術開発部		
3. 事業概要	<p>(1) 概要</p> <p>化学・石油関連産業分野においては、蒸留技術をはじめ高度なプロセス制御による消費エネルギー低減化の努力がなされ、技術開発はほぼ飽和状態にある。さらなる省エネルギーを図るためには革新的技術が必要となるが、化学工業プロセスに於いて最もエネルギー消費の大きい蒸留プロセスを膜分離で置き換えることによって、大幅なエネルギーの節約が可能である。新規膜技術の開発とその導入による省エネ化は、化学産業の指導原理であるグリーン・サステイナブル・ケミストリーの一分野として重要である。</p> <p>現行の蒸留プロセスを膜分離プロセスに置き換えるため規則性ナノ多孔質構造を有するセラミック材料を対象に、以下に示す分離膜材料合成・部材化技術、分離膜の部材集積化と実条件下での性能評価手法の基盤技術開発を行う。</p> <p>①分離膜製造基盤技術の開発 ②分離膜用セラミック多孔質基材の開発 ③モジュール化技術の開発 ④分離膜評価技術および試作材の実証的評価技術の開発</p> <p>(2) 事業規模：総事業費 約 13.5 億円 (平成 21 年度事業費 約 2.7 億円)</p> <p>(3) 事業期間：平成 21 年度～25 年度 (5 年間)</p>		
4. 評価の検討状況	<p>(1) 事業の位置付け・必要性</p> <p>【事業の背景と必要性】</p> <p>地球温暖化問題、資源枯渇問題が深刻化しつつある中、我が国の全産業の基幹となる化学品等を持続的(サステイナブル)に生産・供給していくためには、これまでの大量消費・廃棄型生産プロセスから脱却する新たなプロセスによる供給体制構築が急がれており、資源・エネルギー・環境の制約を克服する新しい技術開発が、喫緊の課題となっている。</p> <p>産業分野の約 30%超のエネルギーを消費している化学・石油関連産業では、そのうち約 40%のエネルギーが、分離精製を目的とする蒸留プロセスで消費されている。そのために両産業分野では長年に渡って効率改善に努力し、その技術は高度に洗練され、改善効果は頭打ちになっている。こうした背景にあって、更なる大規模な省エネルギー化を達成するためにはアプローチ手法の革新的転換が必要であり、それを可能にするための現在考え得る唯一の技術が膜分離技術である。</p> <p>膜分離技術開発には、高度な科学技術の知見を集約する必要がある。現状では、ニーズ・シーズが、業種の異なる企業・大学・その他研究機関に分散しており、実用化を押し進めるためには、分離膜開発のコア技術(膜分離工学、無機材料科学、特性・物性評価解析科学)を有する機関が、各々の役割を果たしつつ、互いに連携する体制を構築することが不可欠である。また、海外でも産学官連携プロジェクトや大企業先導による膜分離技術の開発が進められている。</p>		

日本が省エネルギー技術分野で貢献し、経済活動を活性化するためには、今こそ国家プロジェクトを立ち上げ、集中的に研究開発を行うことが必要である。我が国の当該分野でのこれまでの技術開発の優位性を活かしつつ、研究開発をより一層加速し、我が国産業の優位性を確保し続けることが急務である。

【事業の位置づけ】

本事業は、技術戦略マップ2008のグリーン・サステイナブル・ケミストリー分野「プロセスイノベーション、エネルギー制約からの脱却、省エネルギープロセス、分離プロセス」に位置付けられる。他に同分野に位置付けられる研究開発事業と共に、「グリーン・サステイナブル・ケミカルプロセス基盤技術開発」の一貫として実施する。平成20年度から始まったまた、部材分野の「環境負荷低減部材、フィルター、高性能・超耐熱性ナノフィルター・、アクティブ多孔体（表面制御による機能付与）・分離膜」にも位置付けられる。

(2) 研究開発目標の妥当性

【研究課題と目標】

本研究開発では、

耐水性・耐熱性が必要なイソプロピルアルコール／水混合物分離
耐水性・耐酸性・耐熱性が必要な酢酸／水混合物分離
を対象とし、以下の検討を行う。

共通基盤技術研究開発（委託事業）

研究開発項目①分離膜製造基盤技術および分離膜評価技術の開発

水熱法等のケミカルプロセスを駆使して、規則性ナノ多孔体結晶の構造および形態を精密に制御する結晶成長技術を確立するとともに、分離膜の薄膜化・緻密化により革新的な分離・精製プロセスに要求される透過速度・分離選択性を同時に実現する。また、規則性ナノ多孔体分離膜の開発指針を提供し、効率的に開発を進めるために、ゼオライト膜のナノ構造解析技術および透過特性評価技術を確立・活用する。

中間目標：平成23年度末

- ・イソプロピルアルコール／水混合物蒸気分離
現状技術の1ケタ上を目指す透過度 $8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、水／イソプロピルアルコール選択性 100
- ・酢酸／水混合物蒸気分離
現状技術の1ケタ上を目指す透過度 $8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、水／酢酸選択性 50

最終目標：平成25年度末

- ・イソプロピルアルコール／水混合物蒸気分離
現状技術の2ケタ上を目指す透過度 $2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、水／イソプロピルアルコール選択性 200
- ・酢酸／水混合物蒸気分離
現状技術の2ケタ上を目指す透過度 $2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、水／酢酸選択性 100
を目標とする。

研究開発項目②分離膜用セラミック多孔質基材の開発

規則性ナノ多孔体分離膜に適した形状精度、表面平滑性、細孔径、機械的強度、耐化学特性を有するセラミックス多孔質基材を作製する。また、大面積化のために最適な基材条件でのモノリス形状基材の作製技術を開発する。

中間目標：平成 23 年度末

- ・目標分離性能を実現する分離膜を担持可能な細孔径、蒸気透過特性、表面平滑性、耐化学特性を有する基材を開発する。
- ・水熱法等のケミカルプロセスによる分離膜製膜および実際の蒸気分離による大幅な強度劣化の生じない多孔質材料を開発する。
- ・モノリス形状基材 長さ 1 m (管状 外径 30mm) 当たり 0.2 m² の膜面積を実現する。

最終目標

- ・分離膜としての長期使用による大幅な特性劣化が生じない多孔質材料を開発する。
- ・当該技術の実用化にあたって将来実施されるパイロット研究で望ましいモノリス形状基材 (長さ 1m (管状 外径 30mm) 当たり 0.3m² の膜面積をもつもの) を実現する。

研究開発項目③モジュール化技術の開発

規則性ナノ多孔体分離膜の実用化に不可欠な、膜のモジュール化技術 (モジュール構造の形状・部材設計、接合・シール技術) を確立する。

中間目標

- ・モジュール化に必要な要素技術 (モジュール構造の形状・部材設計、接合・シール技術) を確立する。

最終目標

- ・確立された要素技術を基に分離膜モジュールを試作し、その実用可能性を実証する。

研究開発項目④試作材の実証的評価技術の開発

実条件下における性能試験を行い、実稼働時の課題抽出を行う。実条件下における性能試験を行うにあたっては、実稼働しているイソプロピルアルコール製造プロセスからオンサイトで生成物を分岐して性能試験を実施する。また、プロセスシミュレーションを手段として、優れた省エネ効果と低コスト化のためのシステムの設計を行う。

中間目標：平成 23 年度末

- ・分離プロセスのエネルギー効率やコストを計算するためのプロセスシミュレーションシステムを開発する。

最終目標：平成 25 年度末

- ・イソプロピルアルコール製造プロセスから直接生成物をサンプリングして性能試験するための手法を確立する。
- ・プロセスシミュレーションを用いて、高効率・低コスト分離プロセスを設計・提案する。
- ・分離性能を支配する微細構造因子を明らかにするとともに分離膜の欠陥解析手法を開発し、高性能・長寿命分離膜の合成指針を示す。

【目標の妥当性】

化学・石油関連産業分野における生産プロセスでは、蒸留操作による分離・精製プロセスが最も多くのエネルギーを消費している (16 百万 kL/年(原油換算))。現在、日本が世界を先導する分離膜技術をベースに、以下の研究課題に取り組むことで、この分野での 50%もの大規模エネルギー削減効果が期待でき、それに伴う CO₂ 削減効果は極めて大きく、国が推進する事業として妥当である。

また、本プロジェクトで用いる分離膜部材の規則性ナノ細孔を有するゼオライト膜は、細孔径が均一であり化学的特性の制御も容易であることから、高い分離効果が期待できる。膜分離にはゼオライト膜の他にも有機膜や金属膜なども知られるが、化学・石

油関連産業においては、分離対象物質である有機物による劣化や高温・高圧条件下での劣化が懸念されるが、ゼオライト膜は腐食環境に対する高い耐性が期待される。本開発課題の目標として「規則性ナノ多孔の無機膜」を設定したことは、妥当と考えられる。

(3) 研究開発マネジメント

公募を行い最適な研究開発体制を構築する。本プロジェクトにおいては、大学と基盤技術開発企業との産学連携による基盤技術確立と、当該基盤技術のユーザーとをプロジェクト開始時より同時立ち上げの垂直連携の形で参加させ、開発目標と評価体制を明確にすることで共同開発の促進と実用化の加速を図る。

研究開発の進捗はプロジェクトリーダーを中心とする進捗状況報告および検討の場を通じて把握し、効率的な研究の推進のために必要に応じて研究資金の支援を図る。プロジェクト開始後 3 年目に中間評価を予定しており、その評価結果を踏まえて事業全体について見直しを行うことを想定している。

(4) 研究開発成果

本事業において、イソプロピルアルコール／水混合物分離用規則性多孔質膜の部材を開発するとともに、実稼働条件下での酢酸／水混合物蒸気分離のための部材化（モジュール化）技術、基材の大型化技術さらに膜の性能評価に不可欠な微細構造の評価方法を確立して、膜分離技術の基盤技術を確立する。

本研究開発成果に基づいた蒸留プロセスの膜分離プロセスへの置き換えによって（2030 年までに全蒸留プロセスの 50%が置き換えられるとの仮定）、原油換算で約 800 万 kL（化学産業分野；560 万 kL、石油産業分野；258 万 kL）の省エネルギー効果が期待できる。

(5) 実用化・事業化の見通し

現行の蒸留プロセスを全面的に膜分離に置き換えるのではなく、従来プロセスに膜分離プロセスを付加するだけで十分な省エネルギー効果が得られるなど、本事業は多様な実用化アプローチが可能であり、実現性の高いテーマ設定として評価できる。本事業の成果を適用することにより、関連した膜分野の 2030 年頃の市場規模は、世界で 1500 億円、国内で 80 億円程度と見込まれる。また、膜分離プロセスによる省エネルギー効果により、化学工業全体の 2030 年頃のコストカット効果は、世界で 3750 億円、国内で 200 億円程度と見込まれる。

(6) その他特記事項

NEDO POST I において、「化学・石油産業において最も多くのエネルギーを消費する蒸留プロセスを膜分離に置き換えることを可能とし、極めて大きな省エネ効果が期待される大変優れたテーマである」といった、本事業の有効性を支援するコメントを頂いている。NEDO POST II において、「エネルギーの効率化に貢献するだけでなく、国内技術の発展・海外展開という技術リードを維持していく意味でも有意義である」といった、本事業の有効性を支援するコメントを頂いている。

5. 総合評価

本研究テーマは、技術的に成熟した蒸留技術の欠点である大量エネルギー消費を、大幅に改善することが期待される技術を開発するものである。その省エネ効果は、同時に大幅な二酸化炭素排出量の削減効果をもたらすものであり、グリーン・サステイナブル・ケミストリーの一環として位置づけられ、経済的のみならず社会的貢献は極めて大きい。こうした背景から、今や膜分離の有用性は世界が認めるところであり、欧米各国でその研究開発が進められている。その中であって規則性多孔体を用いた膜分離技術は日本が優位を占めているが、こうした技術的優位は将来的に経済的優位にも繋がることであり、その優位を維持しなければならない。

本研究課題は、「産学官」が有効に機能する典型的な技術開発課題の一つであり、国が主導的立場に立って、メーカーとユーザーを統合し、さらに大学および公的研究機関がこれに加わったフォーメーションをリードすることが重要と考える。また、エネルギー供給、製鉄、基礎化学品製造等の基幹産業におけるプロセスの簡素化・省エネルギー化等に資する基盤技術の開発であり、その技術的波及効果が大きい点からも、国家プロジェクトとしてNEDOが実施する事業として適切であると判断する。

＜規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発＞

パブリックコメント募集の結果について 2008.10.17 NEDO技術開発機構 ナノテクノロジー・材料技術開発部

NEDOPOST1 におきまして、標記プロジェクトへのパブリックコメントの募集を行いました結果を御報告いたします。皆様からのご協力をいただきありがとうございました。

1. パブリックコメント募集期間

平成20年9月8日～平成20年9月26日

2. パブリックコメント投稿数＜有効なもの＞

計3件

投稿No.3

化石燃料が高騰する中、化学および石油産業で最も多くのエネルギーを消費する蒸留分離工程を膜分離に置き換えることは、高い省エネルギー効果が期待できるとともに、国内経済の観点からも有意義な研究テーマであると考えられる。更に、このような大幅な省エネ効果が期待される分離膜技術は、グリーン・サステナブル・ケミストリーの立場においても大きな貢献が期待できる。実用化までの道のりは必ずしも平坦でないと思像されるが、国家プロジェクトとしてNEDO が推進すべき研究課題と思われる。

投稿No.2

ホームページで「規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発」として紹介されているプロジェクトテーマの核となる、蒸留を「蒸留＋膜分離」に置き換えるアイデアはこれまでも考えられてきた重要で波及効果の大きい研究課題であるが、この技術を実用可能なレベルにまで成熟させるには、概要に示されているように多くの基盤技術開発が必要である。そのためには関連する民間企業、研究機関の相互協力が不可欠であり、分離膜に関連する国内の専門家がネットワークを組んで、オールジャパンとして開発することが大変効果的な研究テーマとして位置づけられる。よって、NEDOプロジェクトとして実施すべき重要テーマであると思う。

投稿No.1

NEDO殿がプロジェクト化を進めておられる研究テーマ「規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発」は、化学・石油産業において最も多くのエネルギーを消費する蒸留プロセスを膜分離に置き換えることを可能とし、極めて大きな省エネ効果が期待される大変優れたテーマと判断される。また、通常既存の製造プロセスを新技術で置き換えることは実用化において大きな壁となるが、分離膜技術は既存の設備を温存しながら分離膜を付加することでも大幅な省エネ効果が期待される。分離膜技術の開発は、極めて実用性の高い技術と言えよう。本研究テーマを是非国家プロジェクトとして立ち上げて下さることを希望いたします。